

# PROCESSAMENTO DE LIGAS $Al7Si0,3Mg$ NA FIRMAGO

---

Tânia de Lurdes Ferreira de Azevedo

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador FEUP: Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro

Orientador FIRMAGO: Engenheiro Sérgio Cruz



Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

<b>CANDIDATO</b>	<b>Tânia de Lurdes Ferreira de Azevedo</b>		
<b>TÍTULO</b>	Modificação e tratamento térmico T6 na liga Al7Si0,3Mg		
<b>DATA</b>	22 de julho de 2014		
<b>LOCAL</b>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F-103- 14.30h		
<b>JÚRI</b>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Hélder Jesus Fernandes Puga	DEM/EEUM
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro	DEMM/FEUP

## AGRADECIMENTOS

---

Este espaço é dedicado a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, me acompanharam e me ajudaram a percorrer o caminho que culminou no trabalho que a seguir apresento. A todos eles expresso aqui o meu sincero agradecimento.

Começo por agradecer cordialmente ao Prof. Silva Ribeiro por me ter facultado a oportunidade de desenvolver a presente dissertação, pelo acompanhamento e constante disponibilidade em me atender, pela sua rigorosidade e sentido crítico.

À FIRMAGO, pela oportunidade de desenvolver um trabalho industrial e perceber que, por mais minuciosos que sejamos há sempre variáveis que não podemos controlar.

Não menos importante foi o acompanhamento e constante disponibilidade do Eng.º Sérgio Cruz (FIRMAGO) em me atender.

A todos os membros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por me acolherem, acompanharem e disponibilizarem os equipamentos necessários.

O meu profundo e comovido obrigada à minha amiga Inês, pelo apoio, interesse e dedicação.

À Rita e à Paulinha pela amizade, apoio e cumplicidade em todos os momentos.

Ao Miguel, sem palavras que demonstrem o meu agradecimento, pela paciência e apoio incondicional.

Por fim, e como não poderia deixar de o fazer, gratifico os meus pais pela oportunidade de me deixarem estudar e poder apresentar este trabalho.

***A todos, muito obrigada!***



## RESUMO

---

As ligas hipoeutéticas de Al-Si são, hoje em dia, amplamente usadas em vários setores da engenharia, onde são exemplos a indústria automóvel e aeroespacial. Tal deve-se às suas excelentes características de vazabilidade, baixa densidade e boas propriedades mecânicas. A adição de elementos de liga modifica a microestrutura do alumínio, proporcionando-lhe uma elevada versatilidade.

O presente estudo surge de uma parceria com a empresa FIRMAGO. A indústria carece, cada vez mais, de elevado desempenho por parte dos produtos adquiridos. Neste contexto, as propriedades mecânicas desempenham um papel ativo que é ditado pela microestrutura da liga, que por sua vez depende do processamento e da composição química. Assim sendo, as ligas de Al-Si podem ver as suas propriedades mecânicas melhoradas com a alteração morfológica das partículas de silício eutético por adição de estrôncio, ou por tratamento térmico de solubilização. A resistência mecânica da liga pode usufruir de uma melhoria significativa nas ligas de Al-Si-Mg com a precipitação da fase intermetálica  $Mg_2Si$ , quando tratadas termicamente.

Com o objetivo de determinar as condições ótimas para o tratamento de solubilização e envelhecimento artificial da liga  $Al7Si0,3Mg$  e modificar o silício eutético com estrôncio, implementou-se um procedimento que consistiu em ciclos de temperatura e tempo para a solubilização e envelhecimento artificial e a adição de liga-mãe Al-Sr para modificação da estrutura.

Os resultados da análise metalográfica evidenciaram alterações microestruturais provocadas pelo tratamento de solubilização, nomeadamente, o coalescimento e a globulização das partículas de Si.

Conclui-se que, ao fim de 4 horas a  $540^{\circ}C$ , a dissolução das fases intermetálicas ricas em magnésio já está completa e que o envelhecimento a  $160^{\circ}C$  durante 6 horas permite obter o melhor equilíbrio de propriedades mecânicas ( $A: 2,5\%$ ,  $R_m: 280\text{ MPa}$ ,  $R_{p0,2}: 239\text{ MPa}$  e dureza de 101 HV).

A análise microestrutural mostra que 0,014% de Sr residual é suficiente para uma modificação completa da liga. As propriedades mecânicas não refletem essa intensa globulização das partículas de Si. Isto deveu-se à presença de porosidade.

**Palavras-chave:** ligas de Al-Si-Mg; solubilização; endurecimento por precipitação; modificação com estrôncio.



## ABSTRACT

---

Al-Si hypoeutectic alloys are nowadays widely used in various sectors of engineering, from which the automotive and aerospace industries are good examples. This is due to its excellent characteristics of castability, low density and good mechanical properties. The addition of alloying elements modifies the microstructure of aluminum, giving it a high versatility.

The present study comes from a partnership with FIRMAGO. The industry lacks, increasingly, high performance of the purchased products. In this context, the mechanical properties play an active role that is dictated by the alloy microstructure, which depends on the processing and the chemical composition. Thus, Al-Si alloys can have their mechanical properties improved with the morphological alteration of the eutectic silicon particles by adding strontium, or by the thermal process of solubilization. The mechanical strength of the alloy can be significantly improved in Al-Si-Mg alloys with the precipitation of the intermetallic phase  $Mg_2Si$ , when heat-treated.

In order to determine the optimum conditions for the treatment of solubilization and artificial aging of the Al7Si0,3Mg alloy and modify the eutectic silicon with strontium, a procedure was implemented. It consisted in cycles of temperature and time for the solubilization and artificial ageing and addition of the master-alloy Al-Sr for the modification of the structure.

The metallographic analysis results showed micro-structural changes caused by the solubilization treatment, namely, coalescing and spheroidization of the particles themselves.

It is concluded that, after 4 hours at 540°C, the dissolution of magnesium-rich intermetallic phases is already complete and aging at 160° C for 6 hours allows the achievement of the best mechanical properties balance (A: 2,5%, Rm: 280 MPa, Rp0,2: 239 MPa and hardness of HV 101).

The microstructural analysis showed that 0,014% of residual Sr is sufficient for a complete modification of the alloy. The mechanical properties do not reflect this intense globulization of the Si particles due to the presence of porosity.

**Keywords:** Al-Si-Mg alloys; solubilization; hardening by precipitation; strontium modification.





# ÍNDICE

---

Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iv
Abstract .....	vi
1 Introdução .....	1
1.1 Enquadramento do trabalho realizado .....	1
1.2 Objetivos e estrutura da dissertação .....	2
1.3 Calendarização das atividades .....	2
2 Revisão bibliográfica .....	5
2.1 Ligas de fundição .....	6
2.2 Ligas Alumínio - Silício .....	7
2.2.1 A Liga Al7Si0,3Mg .....	7
2.2.2 Microestrutura das ligas alumínio-silício hipoeutéticas .....	9
2.3 Processos de fundição .....	11
2.3.1 Fundição em areia .....	11
2.4 Tratamentos ao banho das ligas Al-Si .....	12
2.4.1 Modificação do silício eutético .....	12
2.4.2 Afinação de grão .....	18
2.4.3 Desgaseificação .....	21
2.5 Tratamento térmico nas ligas de alumínio .....	26
2.5.1 Solubilização .....	27
2.5.2 Arrefecimento rápido .....	29
2.5.3 Envelhecimento .....	29
3 Materiais e métodos .....	35
3.1 Material utilizado .....	35
3.2 Preparação metalográfica .....	35
3.3 Caracterização estrutural .....	36
3.4 Tratamento térmicos .....	37

3.5	Modificação com adição de estrôncio.....	38
3.5.1	Condições de fusão.....	40
3.6	Ensaio mecânico .....	40
4	Apresentação e discussão dos resultados experimentais .....	41
4.1	Caracterização estrutural .....	41
4.2	Tratamento térmico T6 .....	43
4.2.1	Solubilização .....	43
4.2.2	Envelhecimento artificial.....	51
4.3	Modificação do silício eutético .....	55
4.3.1	Análise da microestrutura nos dois processos .....	55
4.3.2	Influência do estrôncio na resposta ao tratamento térmico .....	57
4.3.3	Influência do estrôncio nas propriedades mecânicas.....	59
5	Conclusão.....	63
5.1	Perspectivas de trabalhos futuros .....	64
	Referências .....	65
	Anexos.....	67

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Esquema representativo da ordem de realização do trabalho prático. ....	2
Figura 2- Cronograma das atividades práticas da dissertação.....	3
Figura 3- Diagrama de equilíbrio Alumínio - Silício [8]. ....	7
Figura 4-Exemplo de microestrutura de uma liga Al-Si; liga hipoeutética com 7% de silício [12]; .....	9
Figura 5- Esquema representativo dos elementos básicos da microestrutura de uma liga Al-Si típica de fundição, onde está indicado o tamanho do grão de Al, as partículas de Si eutético e o DAS [13]. ....	10
Figura 6- Imagem SEM de uma liga as-cast A356 [11]. ....	10
Figura 7-a) Intermetálico $\beta$ - Al <sub>5</sub> FeSi b) intermetálico $\alpha$ -Al <sub>15</sub> (Fe, Mn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , [2].....	11
Figura 8- Microestrutura de uma liga Al-Si hipoeutética a) não modificada, b) modificada [19]. ....	12
Figura 9-Fotomicrografias óticas de uma liga A356 para mostrarem o efeito do Sr residual na morfologia do silício eutético: a) sem Sr, b) com 0,0047% de Sr, c) com 0,0156% Sr, d) 0,0720%. A melhor estrutura apresenta-se para um teor residual de Sr de 0,0156% [26]...	16
Figura 10- Variação da resistência ao impacto, sem entalhe, para uma liga A356 sem ser modificada e modificada com Sr. Com tratamento térmico de 13 horas a 538 °C; têmpera em água e envelhecimento de 8 horas a 154° C e estado bruto de fundição [13]. ....	17
Figura 11- Evolução da resistência à tração em função do teor de Si para uma liga de alumínio - silício; comparação entre uma liga modificada e uma não modificada [10]. ....	17
Figura 12- Afinação do grão com ligas-mãe, com e sem boro: a) 0,01%Ti com 5,35%Ti na liga mãe; b) 0,01%Ti com 5,4%Ti-0,034%B na liga mãe c) 0,01%Ti com 5,0 %Ti-0,2%B na liga mãe [13]. ....	19
Figura 13- Análise do tamanho de grão de uma liga com 7% de silício com diferentes níveis de adição de Ti ou B utilizando as ligas ternárias após 5 e 120 minutos de exploração [27]. ....	19
Figura 14- Fotomicrografias óticas que mostram o efeito da adição de Ti e B numa liga A356: (a) sem afinador de grão, (b), 0.0210% de Ti, 0.0027% de B, (c), 0.0520% de Ti, de 0.073% de B e (d) 0.0820% de Ti e 0.01 % de B [29]. ....	20
Figura 15- Solubilidade do hidrogénio no alumínio à pressão de uma atmosfera [2]. ....	22

Figura 16- Fração volumétrica de poros, num grão afinado de uma liga A356, em função do teor de hidrogénio, a diferentes taxas de arrefecimento [13].	24
Figura 17- Fração volumétrica de poros em função taxa de arrefecimento, para uma liga A356 [13].	24
Figura 18- Esquema de um impulsor rotativo; 1- entrada de gás; 2- entrada de metal; 3- saída de metal. Imagem adaptada de [2].	25
Figura 19- Variação da concentração de hidrogénio com o tempo para duas velocidades do rotor diferentes; uma velocidade de 600 rpm revela-se mais eficaz da remoção de hidrogénio. Adaptado de [32].	26
Figura 20- Diagrama de equilíbrio Al-Mg [14].	27
Figura 21- Efeito do tempo de tratamento de solubilização (a) no tamanho e (b) no fator de forma das partículas de Si eutéticas. Fator de forma = $\text{perímetro}^2 / (4\pi \times \text{área})$ [36].	29
Figura 22- Sequência de formação dos precipitados a partir da solução sólida sobressaturada [14].	31
Figura 23- Mecanismos de passagem dos precipitados pelas deslocções; a) por corte; b) por looping c) relação entre o tamanho das partículas e a resistência à passagem das deslocções por parte do precipitado [33].	31
Figura 24- Efeito da temperatura de envelhecimento na dureza das ligas A356 e A319 na sequência de um envelhecimento durante 4 h [41].	32
Figura 25- Variação da tensão de cedência com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento a 170 °C, adaptado de[42].	32
Figura 26- Fotografia de dois provetes cedidos pela FIRMAGO; visualização de um provete inteiro e outro cortado na zona útil para obtenção de uma amostra.	36
Figura 27- Interface o <i>software Image J</i> ; quatro etapas: aquisição da imagem, transformação em escala de cinzentos e segmentação por variações de cor.	37
Figura 28- Exemplo da microestrutura da amostra em bruto de vazamento; a) com baixa ampliação b) com ampliação mais elevada.	41
Figura 29- Fotomicrografia em MEV da amostra em bruto de vazamento em modo de eletrões retro-difundidos; são visíveis fases intermetálicas à base de Fe (Z1 e Z4), fases ricas em Mg (Z2), partículas de Si (Z3) e a matriz de Al em fundo cinza (Z5).	41
Figura 30- Exemplos de mapas de raio-x da amostra em bruto de vazamento com a sinalização dos principais elementos de liga; a) imagem binária.	42

Figura 31-Exemplos da microestrutura ótica da liga Al7Si0,3Mg após tratamento de solubilização a 510°C com o período de estágio variável. ....	44
Figura 32- Exemplos da microestrutura ótica da liga Al7Si0,3Mg após tratamento de solubilização a 520°C com o período de estágio variável. ....	44
Figura 33- Exemplos da microestrutura ótica da liga Al7Si0,3Mg após tratamento de solubilização a 540°C com o período de estágio variável. ....	45
Figura 34-Variação da dureza com o tempo de estágio de solubilização para 510, 520 e 540°C; cada ponto representa a média obtida de 4 indentações efetuadas a cada amostra.....	46
Figura 35- Variação dos parâmetros das partículas e silício com a temperatura de solubilização para 4 horas de estágio; a) área média; b) área de silício; c)circularidade: d) número médio de partículas por milímetro quadrado. ....	47
Figura 36- Comparação da circularidade das partículas de silício entre 4 e 6 horas de estágio para a solubilização a 520 e 540°C. ....	48
Figura 37- Fotomicrografia em MEV da amostra solubilizada a 520°C com a duração de 4 horas em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis uma fase intermetálica à base de Mg (Z1), fase intermetálica mais clara à base de ferro (Z2 e Z4), partículas de Si (Z3) e a matriz de Al em fundo cinza (Z5). ....	48
Figura 38- Fotomicrografia em MEV da amostra solubilizada a 520°C com a duração de 6 horas em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis a matriz de Al em fundo cinza (Z1), fase intermetálica mais clara à base de ferro (Z2), uma fase intermetálica à base de Mg (Z3) e partículas de Si (Z4). ....	48
Figura 39- Fotomicrografia em MEV da amostra solubilizada a 540°C com a duração de 4 horas em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis uma fase intermetálica mais clara à base de ferro (Z1), a matriz de Al em fundo cinza (Z2), partículas de Si (Z3) e uma fase intermetálica à base de Mg (Z4). ....	49
Figura 40- Mapas de raio-x para as amostras em bruto de vazamento, solubilizadas a 520°C por 4 e 6 horas e 540°C por 4 horas; são visíveis a vermelho brilhante as fases ricas em Mg. ....	50
Figura 41- Mapas de raio-x para as amostras em bruto de vazamento, solubilizadas a 520°C por 4 e 6 horas e 540°C por 4 horas; são visíveis a amarelo brilhante as fases ricas em ferro. ....	51
Figura 42- Evolução da dureza com o tempo de estágio à temperatura de 160 e 170°C, após solubilização a 540°C por 4 horas. ....	52

Figura 43- Efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento na tensão de rotura. ...	54
Figura 44- Efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento na tensão limite de proporcionalidade a 0,2%.....	54
Figura 45- Efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento no alongamento.....	54
Figura 46- Exemplos da microestrutura dos provetes vazados à parte para os dois processos sem T6; a) Bruto de vazamento; b) Processo 1 com 0,014% de Sr; c) Processo 2 com 0,016% de Sr. ....	56
Figura 47- Exemplos da microestrutura dos provetes retirados das peças para os dois processos com T6 implementado na FIRMAGO (solubilizado a 510°C por 10 horas e envelhecidas a 155°C por 10 horas); a) Bruto de vazamento; b) Processo 1 com 0,014% de Sr; c) Processo 2 com 0,016% de Sr. ....	57
Figura 48- Exemplos da microestrutura dos provetes vazados à parte para o processo 1 com 0,014% de Sr; a) Bruto de vazamento; b) Com T6 longa duração (solubilizado a 510°C por 10 horas e envelhecidas a 155°C por 10 horas); c) Com T6 curta duração (solubilizado a 540°C por 4 horas e envelhecidas a 160°C por 6 horas).....	58
Figura 49- Exemplos da microestrutura dos provetes vazados à parte para o processo 2 com 0,016% de Sr; a) Bruto de vazamento; b) Com T6 longa duração (solubilizado a 510°C por 10 horas e envelhecidas a 155°C por 10 horas); c) Com T6 curta duração (solubilizado a 540°C por 4 horas e envelhecidas a 160°C por 6 horas).....	59
Figura 50- Exemplo da microestrutura das amostras sem tratamento térmico; a) sem estrôncio; b) com 0,014% Sr; c) com 0,016% Sr. ....	60

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Composição Química nominal da liga Al7Si0.3Mg, em peso %, de acordo com EN 1676. Valores únicos indicam teores máximos [9]. ....	8
Tabela 2- Influencia das variáveis de fundição na porosidade. ....	23
Tabela 3 - Composição química da liga segundo a norma NP EN 1706. ....	35

Tabela 4-Diferenças no processo de fusão dos ensaios realizados no âmbito do estudo da modificação do silício eutético. ....	39
Tabela 5- Temperatura e tempo de solubilização e envelhecimento do tratamento térmico realizado aos provetes modificados. ....	39
Tabela 6- Condições de vazamento dos dois processos. ....	40
Tabela 7- Composição química analisada por XRF de amostras retiradas dos dois fornos. .	40
Tabela 8- Propriedades mecânicas das amostras com estrôncio para os dois processos nos provetes vazados á parte. ....	59
Tabela 9- Quantidade e tamanho de poros presentes nas amostras sem tratamento térmico com e sem estrôncio. ....	61





# 1 INTRODUÇÃO

---

A dissertação apresentada foi o último trabalho realizado antes do término do Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. O trabalho consistiu num estudo sobre a influência da temperatura e do tempo de solubilização e de envelhecimento artificial na microestrutura e propriedades mecânicas da liga de alumínio Al7Si0,3Mg e na modificação do silício eutético da mesma liga utilizada pela empresa FIRMAGO, com a qual foi feita uma parceria, e onde decorreu o trabalho prático experimental da modificação química do silício eutético.

**Motivação que levou à realização do trabalho:** A FIRMAGO processa constantemente a liga Al7Si0,3Mg, de fusão primária, sem utilização de modificador e com um só ciclo de tratamento térmico T6. Face a esta realidade, pretendeu-se caracterizar o efeito da modificação do Si eutético, recorrendo a uma liga mãe de Al-5%Sr e/ou com o efeito da introdução de variações no tratamento térmico T6.

Neste capítulo apresenta-se um esclarecimento acerca do trabalho efetuado, objetivos e estrutura da presente dissertação.

## 1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO REALIZADO

O trabalho realizado no âmbito da dissertação surge na tentativa de solucionar um problema apresentado ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. A FIRMAGO depara-se com défice de alongamento nas peças produzidas.

Com vista a estudar o problema propuseram-se dois trabalhos, variação no tratamento térmico T6 e modificação química do silício eutético. A otimização do tratamento térmico T6 visou estudar a influência da solubilização e do envelhecimento nas propriedades mecânicas da liga. Este estudo foi feito á custa da variação das temperaturas por períodos de tempo distintos. O segundo incidiu na modificação química através da adição de estrôncio; com o intuito de estudar a influência do teor de estrôncio na microestrutura e consequentemente nas propriedades mecânicas. Para avaliar o impacto dos dois trabalhos efetuados, compararam-se os resultados obtidos com provetes padrão sem Sr e sem T6.

O trabalho seguiu uma sequência de etapas que é apresentada no esquema da figura 1.

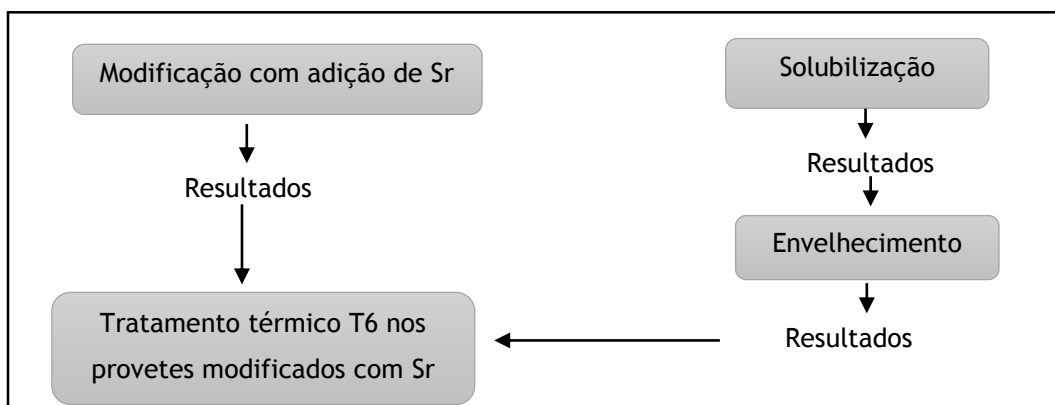


Figura 1- Esquema representativo da ordem de realização do trabalho prático.

## 1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho de dissertação teve como objetivo avaliar o efeito da modificação na morfologia das partículas de silício eutético, com adição de estrôncio ao banho durante a fusão, e avaliar o efeito da variação no tratamento térmico T6, para a liga Al7Si0,3Mg.

O corpo de texto do trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos principais:

- **Capítulo 1:** capítulo introdutório, onde se destaca o enquadramento e objetivos do trabalho realizado;
- **Capítulo 2:** aborda a pesquisa bibliográfica efetuada sobre as ligas de Al-Si, a qual contém, entre outros aspetos importantes, informações referentes à modificação do silício eutético por adição de estrôncio e o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento artificial (T6);
- **Capítulo 3:** descreve a liga Al7Si0,3Mg e toda a metodologia experimental envolvida na componente prática;
- **Capítulo 4:** apresenta e discute os resultados experimentais obtidos e confronta-os com a literatura;
- **Capítulo 5:** reúne as conclusões de todo o trabalho apresentado e perspectivas para trabalhos futuros.

## 1.3 CALENDARIZAÇÃO DAS ATIVIDADES

Na figura 2 é apresentado o cronograma da calendarização das atividades práticas da dissertação. Este cronograma foi construído no início da realização da dissertação sofrendo pequenas alterações com o decorrer da mesma. As atividades foram cumpridas pela ordem apresentada, sendo que as datas nem sempre tenham sido respeitadas. Tal ficou a dever-se à disponibilidade da empresa e à necessidade de recorrer a maquinaria e ensaio de tração de provetes no CINFU, Centro de Formação Profissional da Indústria da Fundição, e

observação de amostras no microscópio eletrónico de varrimento no CEMUP, Centro de materiais da Universidade do Porto, que requerem agendamento prévio.

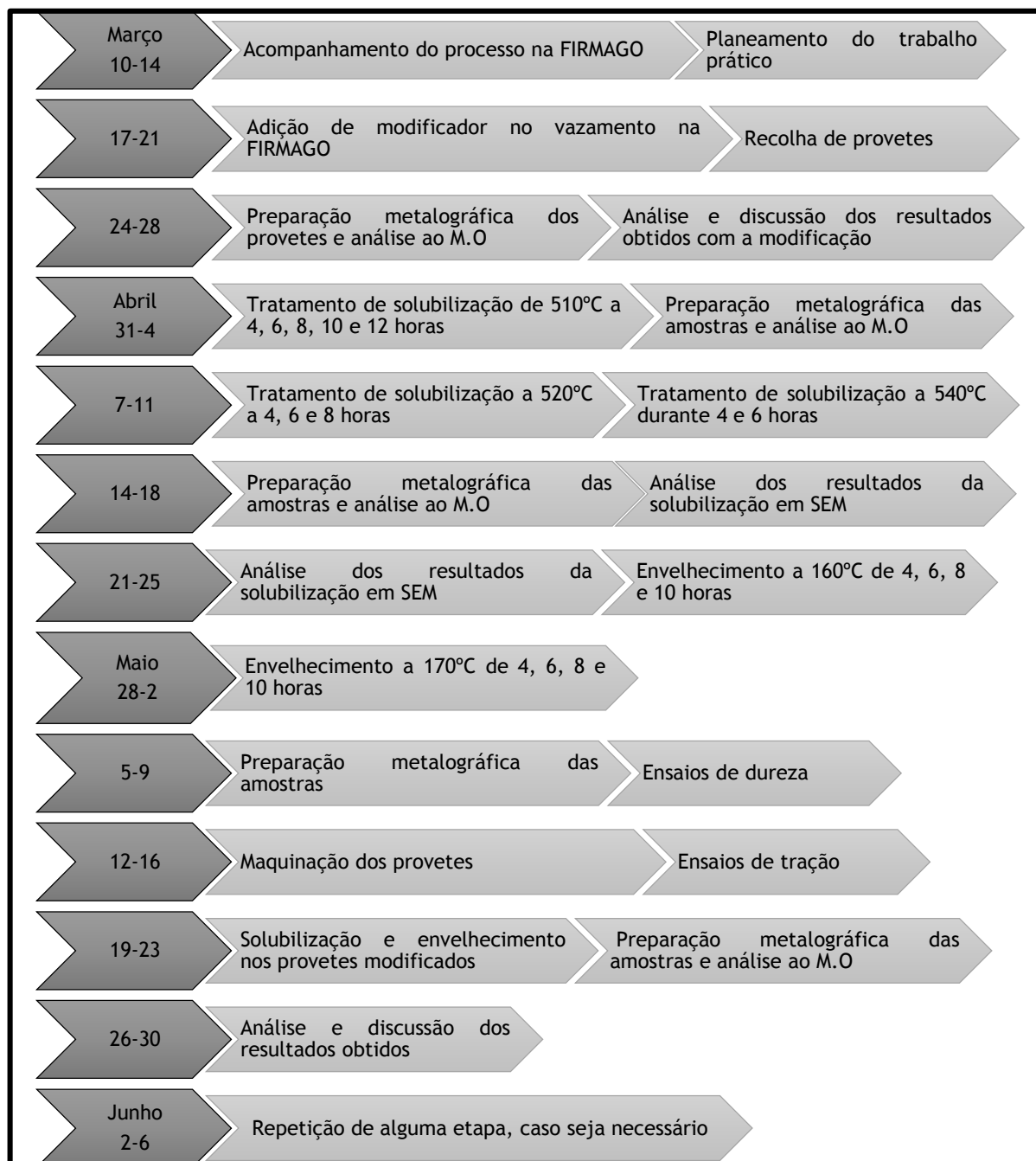


Figura 2- Cronograma das atividades práticas da dissertação.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre procedendo o oxigénio e o silício. Surge na natureza na forma de óxidos ou silicatos e não na sua forma elementar. O primeiro processo de extração de alumínio desenvolveu-se em 1854, mas foi em 1886 que o processo Hall-Herould surgiu (ainda hoje utilizado); processo eletrolítico que consiste na dissolução dos óxidos de alumínio em criolite fundida. A este líquido faz-se passar uma corrente elétrica que permite a precipitação do alumínio [1, 2].

A fundição de alumínio é um processo recente que ganhou expressão após a segunda guerra mundial. Atualmente, a indústria automóvel lidera o consumo do alumínio vazado [3]. Esta abundante procura justifica-se pela baixa densidade do alumínio,  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , que representa 1/3 do aço, cobre ou latão permitindo, deste modo, uma redução de peso dos equipamentos onde são aplicados e consequentemente uma diminuição do consumo de energia.

Como resultado desse aumento de consumo, a procura de alumínio reciclado ou alumínio secundário tem aumentado significativamente nos mercados. A produção de alumínio pode compreender duas vias distintas, o alumínio primário, proveniente da bauxite e o alumínio secundário, obtido através da recuperação de nova e velha sucata de alumínio [4].

Apesar das vantagens ambientais e económicas da utilização do alumínio secundário, este também ostenta uma maior proporção de inclusões dissolvidas que limitam as propriedades mecânicas. O cálcio é uma das impurezas que surge no alumínio secundário e é responsável pelo aumento da porosidade (o tema porosidade é desenvolvido na secção 2.4.3.1) e consequente diminuição das propriedades mecânicas, como por exemplo o alongamento [2, 5].

O silício é um dos principais elementos de liga do alumínio, com uma densidade de  $2,3 \text{ g/cm}^3$  pode ser adicionado sem proporcionar a perda da principal característica do alumínio, a sua baixa densidade. O seu teor varia entre 4 e 22 % e, dependendo deste teor, as ligas podem ser classificadas em ligas: hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas.

Neste trabalho é utilizada uma liga hipoeutética, AlSiMg, com 7% de silício e 0,3% de magnésio, designada pela *Aluminum Association* por A356.2. Estas ligas são conhecidas pelas ótimas características de vazabilidade, resistência à corrosão, soldabilidade e boas propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas são fortemente dependentes da microestrutura, que por sua vez, é determinada pelo processamento: composição química, processo de fusão, condições de solidificação e tratamento térmico.

A procura de uma microestrutura fina e equiaxial constitui um dos maiores objetivos dos estudos desenvolvidos nestas ligas. O alongamento e a resistência são as propriedades mecânicas que mais beneficiam desta estrutura. A microestrutura é caracterizada por diversos parâmetros, tais como: espaçamento interdendrítico (DAS), tamanho, forma, distribuição das partículas de silício eutético e ainda tipo e quantidade de fases intermetálicas presentes. Alguns destes parâmetros podem ser alterados através da aplicação de tratamentos ao banho, afinação do grão de alumínio  $\alpha$  e modificação do silício eutético, ou de tratamento térmicos, tratamento térmico de solubilização e envelhecimento artificial.

## 2.1 LIGAS DE FUNDIÇÃO

As ligas de alumínio para fundição são agrupadas, segundo a Associação Americana do Alumínio (AAA), pela composição química. A designação é composta por quatro dígitos, sendo o primeiro o que define cada série. À exceção da primeira série, os dois dígitos seguintes são arbitrários, identificando apenas uma liga diferente dentro da série. O dígito decimal identifica a forma do produto, zero para o fundido e um ou dois para lingote. Na primeira série, o segundo e o terceiro dígitos indicam o teor de Alumínio acima de 99% [2].

- 1xx.x Alumínio não ligado (comercialmente puro) e de composição química controlada;
- 2xx.x Ligas de Al - Cu, onde o cobre é o elemento de liga principal;
- 3xx.x - Ligas com, Si como elemento de liga principal, com adições de Mg ou Cu.
- 4xx.x - Ligas binárias Al - Si;
- 5xx.x - Ligas com Mg, como elemento de liga principal;
- 6xx.x - Sem utilização;
- 7xx.x - Ligas com Zn, como elemento de liga principal, também pode conter outros elementos como Cu, Mg, Cr, Mn ou uma combinação destes;
- 8xx.x - Ligas com Sn, como elemento de liga principal;
- 9xx.x - Sem utilização;

As ligas que apresentam alterações na composição nominal são identificadas por letra maiúscula antes da identificação numérica.

Os elementos de liga podem ser agrupados de acordo com o papel desempenhado. Elementos de base, tais como: Al, Si, Cu e Mg; impurezas: Fe, Mn e Ca; modificadores da estrutura eutética: Sr, Na e Sb; e afinadores de grão: Ti ou B [6, 7].

De acordo com esta classificação, a liga utilizada neste trabalho é designada por A356.2. O primeiro dígito indica a série a que pertence, como a liga apresenta silício e magnésio em

maior quantidade é identificada por 3xx.x (como referenciado em cima). Os dois dígitos seguintes indicam apenas uma liga diferente dentro da série alumínio-silício-magnésio, mas com composição química diferente. O dígito decimal descreve a forma do produto, neste caso, como lingote. A letra maiúscula antes da identificação numérica indica modificações na composição química ao nível das impurezas [7].

## 2.2 LIGAS ALUMÍNIO - SILÍCIO

As ligas alumínio-silício têm elevada aplicação entre as ligas de fundição. Tal, deve-se a excelentes características de fluidez, boa resistência à corrosão, boa soldabilidade e baixo coeficiente de expansão térmica. [8].

As ligas binárias Al-Si têm um ponto eutético para 12,2% de silício, a uma temperatura de 577°C e a solubilidade do silício no alumínio é, aproximadamente, 1,65%. Podem ser hipoeutéticas (teor de Si até 12,2 %), eutéticas (teor de Si de 12,2 %) e hipereutéticas (teor de Si entre 12,2% e 22%) como pode ser visualizado no diagrama de equilíbrio da figura 3 [7, 8].

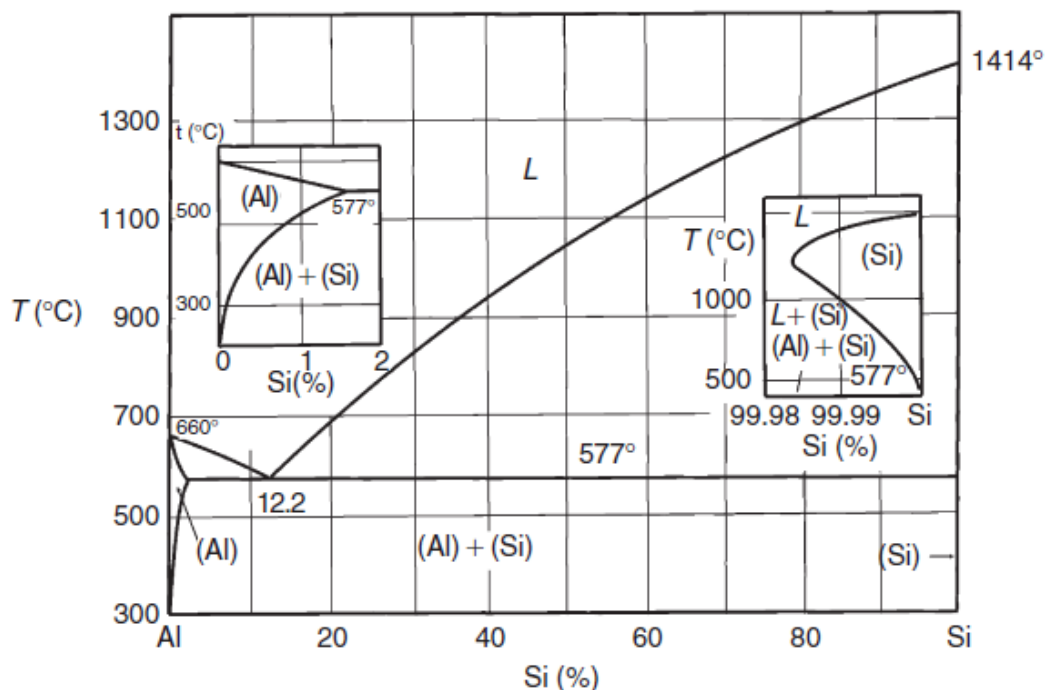


Figura 3- Diagrama de equilíbrio Alumínio - Silício [8].

### 2.2.1 A Liga Al7Si0,3Mg

A liga em estudo neste trabalho pertence ao sistema Al-Si-Mg, apresenta 7% de teor em silício, pelo que é considerada uma liga hipoeutética e com 0,3% de magnésio (tabela 1). É

uma liga do grupo 3xx.x, por apresentar o Si, como elemento de liga principal, e adições de Mg.

Tabela 1- Composição Química nominal da liga Al7Si0,3Mg, em peso%, de acordo com EN 1676. Valores únicos indicam teores máximos [9].

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Outros
6,5-7,5	0,15	0,03	0,10	0,30-0,45	-	-	0,07	-	-	0,10-0,18	0,10

### 2.2.1.1 Principais elementos da liga Al7Si0,3Mg

#### Silício

O silício, como mencionado, é o elemento principal das ligas de alumínio do grupo 3xx.x, desempenha um papel fundamental nas ligas de alumínio fundidas, confere ao metal líquido maior fluidez. Esta característica deve-se ao elevado calor latente do silício (aproximadamente cinco vezes maior que o do alumínio) que permite uma melhor fluidez, mantendo a liga fundida durante um período de tempo mais longo aquando do enchimento. O silício promove ainda a diminuição do coeficiente de expansão térmica, menor contração, aumento de dureza e aumento da resistência ao desgaste [6, 7, 10].

Warmuzek[10] refere o efeito de diferentes níveis de teor de silício (em massa), repartido em três gamas:

#### I. Teor de silício de 0 a 0,01%

Nesta gama de teores de silício há um aumento da resistência mecânica e do limite de elasticidade e, conseqüente, diminuição da ductilidade, por efeito de solução sólida. Este efeito deve-se à diferença de diâmetro entre os átomos de silício e os átomos de alumínio [10].

#### II. Teor de silício de 0,01 a 1,65%

Nesta gama pode ocorrer endurecimento por precipitação. Se for aplicada uma taxa de arrefecimento elevada, a solução sólida de alumínio ( $\alpha$ ) pode ficar sobressaturada em Si e originar precipitação das partículas do mesmo [10].

#### III. Teores de silício superiores a 1,65%

Para teores de silício superiores a 1,65%, em massa, estão presentes as duas fases ( $\alpha$  e Si) e as propriedades mecânicas advêm da combinação das propriedades das duas [10].



## Magnésio

O magnésio, como elemento de liga das ligas de Al-Si, pode melhorar as propriedades mecânicas através do endurecimento e reforço da liga por solução sólida [2, 7]. Para teores de 7% de Si, a pequena quantidade de 0,3% de Mg confere uma melhoria na resistência da liga [8].

Para teores superiores a 0,2% de Mg, a sua combinação com o silício promove a formação de uma fase metastável,  $Mg_2Si$ , responsável pela melhoria das propriedades mecânicas após tratamento térmico T6 [7, 11]. Por outro lado, embora uma maior quantidade de Mg aumente a resistência das ligas, a formação do composto  $Mg_2Si$  durante a solidificação deteriora a sua ductilidade e tenacidade à fratura [11].

### 2.2.2 Microestrutura das ligas alumínio-silício hipoeutéticas

As ligas de silício hipoeutéticas são compostas por uma fase  $\alpha$  (Al) e uma fase eutética nas regiões interdendríticas, incluindo  $\alpha$  (Al) e as fases de silício (figura 4). A fase  $\alpha$  (Al) tem uma morfologia dendrítica e o silício eutético tem forma de agulhas [11].

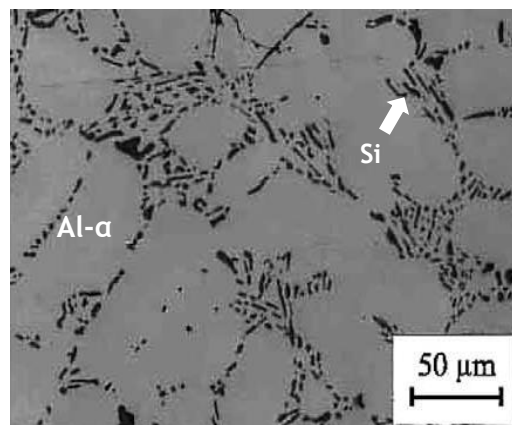


Figura 4-Exemplo de microestrutura de uma liga Al-Si; liga hipoeutética com 7% de silício [12];

O esquema representado na figura 5 ilustra, de uma forma simples, os elementos básicos presentes numa liga de Al-Si, com importância significativa nas propriedades mecânicas destas ligas. Cada grão contém uma família de dendrites de alumínio, com origem (todas) a partir do mesmo núcleo. O espaçamento interdendrítico (DAS) é determinado pela taxa de arrefecimento a partir da zona pastosa. Entre os braços das dendrites, encontra-se o silício eutético, que pode, ou não, ser modificado. As dimensões dos grãos de Al- $\alpha$  variam entre 1 a 10 mm e os DAS atingem entre 10 a 150  $\mu m$ . O silício eutético pode apresentar valores

acima de 2 mm, na forma de placas, ou um diâmetro menor, ou igual, a 1 µm, na forma fibrosa. [13]

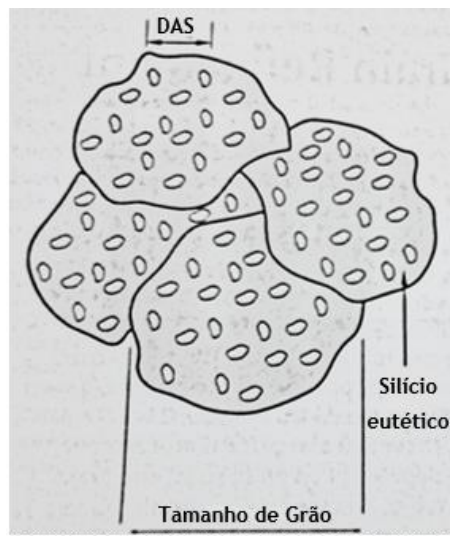


Figura 5- Esquema representativo dos elementos básicos da microestrutura de uma liga Al-Si típica de fundição, onde está indicado o tamanho do grão de Al, as partículas de Si eutético e o DAS [13].

#### 2.2.2.1 Fases intermetálicas

A precipitação de compostos intermetálicos na matriz de alumínio é um fenômeno recorrente, que ocorre aquando da combinação química de dois ou mais elementos no banho metálico, exemplos destas fases são o  $Mg_2Si$  (figura 6), como referido anteriormente, e intermetálicos de ferro (figura 7) [14].

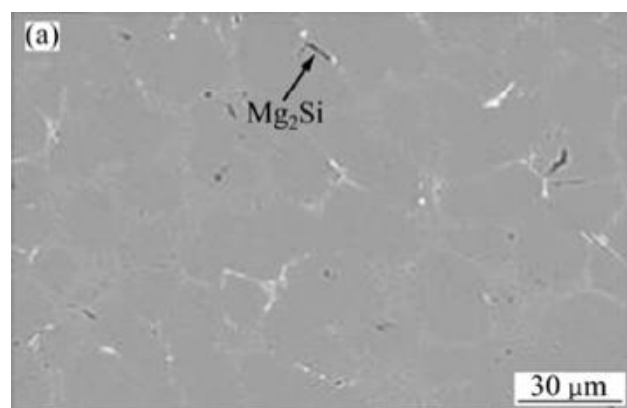


Figura 6- Imagem SEM de uma liga as-cast A356 [11].

O ferro constitui a impureza mais prejudicial às propriedades mecânicas da liga, devido à formação de fases intermetálicas como  $\alpha$  ( $Fe_2SiAl_8$ ) e  $\beta$  ( $FeSiAl_5$ ) formadas durante a solidificação da mesma. Destes intermetálicos, o mais prejudicial é a fase  $\beta$  (figura 7 a), por apresentar forma de agulha e fraca coerência com a matriz de alumínio [2, 15]. Pequenas adições de Mn (entre 0,01 e 0,02) transformam estes intermetálicos num menos prejudicial

$\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ , apresentando uma morfologia de escrita chinesa como se pode visualizar na figura 7 b) [2, 16].

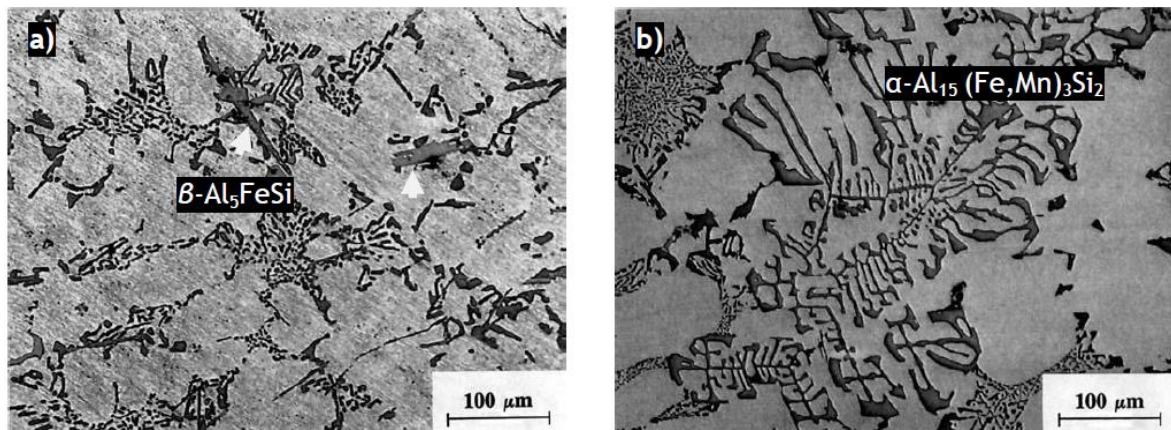


Figura 7-a) Intermetálico  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  b) intermetálico  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ , [2]

## 2.3 PROCESSOS DE FUNDIÇÃO

Embora as ligas de alumínio possam ser fabricadas por quase todos os processos de fundição, os mais usados são: fundição em areia, em coquilha, injetada, de precisão, contragravidade e centrifugação.

A liga utilizada neste estudo foi fornecida na forma de provetes. Estes foram produzidos pelo processo de fundição de areia auto-secativa.

### 2.3.1 Fundição em areia

O processo de fundição em areia é um dos mais versáteis processos de conformação de metais, proporcionando uma enorme liberdade de desenho em termos de tamanho, forma e qualidade do produto. O processo inclui a fundição em areia verde e areia auto-secativa. A areia verde usa sistemas de ligação não curados, geralmente uma mistura combinada de areia, argila (bentonite), e água. No processo de areia auto-secativa, resinas, óleos, ou outros agentes de ligação químicos são utilizados para pré-revestimento da areia de moldagem. A moldação de areia auto-secativa é então curada termicamente, ou quimicamente. Outro método de areia auto-secativa promove a reação entre o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o silicato de sódio na mistura de areia, de modo a formar uma ligação de gel de sílica.

É um processo relativamente simples, que exclui o recurso a equipamento muito especializado. Aplicável a praticamente todos os metais e com um baixo custo de produção. Os modelos usados podem ser fabricados em madeira, plástico ou metal [7, 17].

## 2.4 TRATAMENTOS AO BANHO DAS LIGAS AL-Si

O processo de fundição de ligas de alumínio é, de longe, um processo isento de imperfeições. Origina estruturas grosseiras e heterogêneas, normalmente dendrites, e ainda absorve hidrogénio aquando da elaboração dos banhos. Desta forma, são executados uma série de tratamentos ao banho com vista a reduzir o teor de hidrogénio dissolvido (desgaseificação), modificar a morfologia do silício eutético e afinar o grão  $\alpha$  (Al) [2, 7, 18].

### 2.4.1 Modificação do silício eutético

Denomina-se de modificação do eutético, o processo de transformação da morfologia do silício eutético, de placas grosseiras com laterais e pontas afiadas (em forma de agulha como apresentado na figura 8 a) para uma estrutura fibrosa, conforme apresentado na figura 8 b) [2, 13].

O silício eutético detém uma importância significativa no comportamento mecânico das ligas de alumínio - silício; é esta fase que determina as suas propriedades. Deste modo, crê-se que o processo de modificação do eutético torna-se muito mais importante do que o processo de afinação de grão [13].

A precipitação do silício ocorre de forma facetada, em planos e direções cristalográficas bem definidos, adotando uma forma linear ou acicular. Tal morfologia não é apreciada no processamento de ligas de Al-Si devido à dificuldade no posterior tratamento de solubilização; são cristais muito estáveis. Além disso, uma morfologia grosseira baixa a

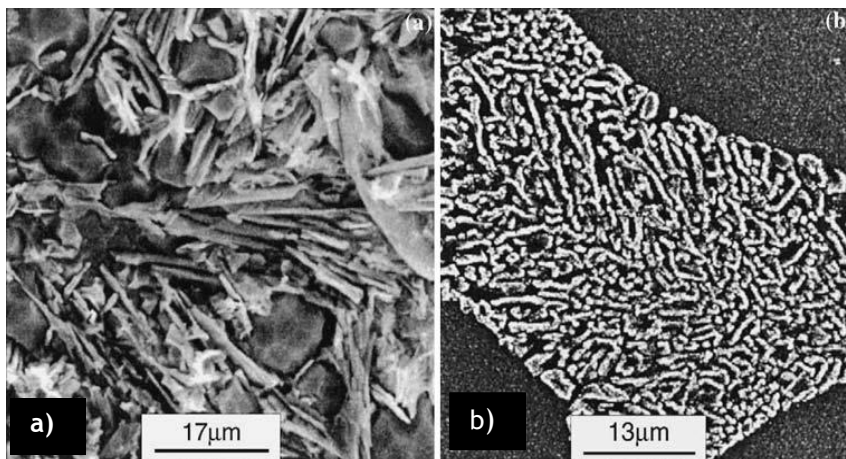


Figura 8- Microestrutura de uma liga Al-Si hipoeutética a) não modificada, b) modificada [19].

ductilidade e leva a falha prematura do material [2, 6].

A transformação morfológica das partículas de silício pode ser térmica, por imposição de taxas de arrefecimento elevadas, ou por via química, adicionando pequenas quantidades de elementos do grupo 1 ou 2 da tabela periódica ou elementos terras raras [2, 13].

#### **2.4.1.1 Modificação Térmica**

A modificação por têmpera, ou vulgarmente designada de arrefecimento rápido, impõe taxas de crescimento mais elevadas, na gama de 400 a 1000  $\mu\text{m.s}^{-1}$  [13, 19]. Deste modo, a velocidade necessária à mudança de direção do crescimento do silício é insuficiente, provocando a suspensão desse crescimento [6].

A estrutura obtida é opticamente idêntica à modificação química. Contudo, uma cuidada análise por microscopia eletrónica revela que, a morfologia do silício é semelhante à forma não-modificada, com um nível muito baixo de maclas. Esta estrutura é, simplesmente, uma forma muito fina do eutético não modificado. De um arrefecimento rápido, resulta, para além de um silício mais fino, pequenas células dendríticas, espaçamento interdendrítico e tamanho de grão mais pequeno [13, 19].

#### **2.4.1.2 Modificação Química**

A modificação química dá-se pela adição de pequenas quantidades de elementos químicos. Os modificadores mais utilizados são o sódio, o estrôncio e o antimónio [13]. Esta modificação consiste na dopagem da interface do silício através da adição destes elementos, que promovem o aparecimento de planos cristalográficos com orientações diferentes [6].

Há varias teorias propostas para o mecanismo responsável para a modificação do Si eutético, a partir de uma estrutura acicular para uma fibrosa. Apesar do debate em torno deste fenómeno, a teoria mais anuída centra-se na alteração da morfologia das partículas de Si por indução de crescimento de maclas [19, 20].

Estudos por microscopia eletrónica revelaram que as fibras de silício modificadas contêm mais maclas do que o silício não modificado. Fibras de silício são cristalograficamente imperfeitas, cada imperfeição da superfície constitui um local potencial para ocorrer ramificação, caso sejam exigidas pelas condições de solidificação. Como resultado, as fibras de silício modificado adquirem mobilidade, são capazes de dobrar, curvar e de se dividir para produzirem uma microestrutura mais fina. As placas de silício não modificado são inibidas pela sua cristalografia produzindo placas grosseiras [13].

#### **2.4.1.3 Modificadores**

Vários elementos são conhecidos por modificar quimicamente a morfologia do silício eutético. Um rácio atómico, proposto como ideal, entre os átomos do modificador e do silício é 1,6 [13, 19].

A quantidade necessária de cada elemento depende da composição da liga; teores de silício mais elevados requerem mais agente modificador. Para uma liga com 7% de silício, níveis de

sódio entre 0,005-0,01 % e 0,02% de estrôncio são suficientes para modificar a liga. O antimônio é eficaz em quantidades iguais ou superiores a 0,1% [13].

O antimônio é raramente utilizado, uma vez que é pouco eficaz: limita-se a refinar a estrutura grosseira do silício e não modifica a sua morfologia para uma estrutura fibrosa, além disso é tóxico [21, 22].

Atualmente, o sódio também tem pouca expressão como agente modificador, embora a sua atuação seja mais rápida do que a do estrôncio, que necessita de período de incubação maior. O sódio desvanece rapidamente [23]. Ao contrário disso, o estrôncio conservar-se por mais tempo, referem-se serem necessárias algumas horas após a sua adição (aproximadamente a 700°C) para o seu teor baixar para metade do valor inicial [6, 19].

O desvanecimento é um fenómeno bem conhecido nos agentes modificadores como o Na e o Sr. O mecanismo de desvanecimento destes agentes ocorre de modos bem distintos. No sódio, a elevada pressão de vapor à temperatura de fusão leva à vaporização do modificador. Este fenómeno constitui uma das maiores desvantagens do sódio como agente modificador, apresenta uma recuperação de apenas 25% (aproximadamente), imediatamente após a sua adição [13, 19].

As perdas de estrôncio por desvanecimento são principalmente por oxidação do modificador devido à sua afinidade química com o oxigênio [13].

As adições de Na e Sr têm de ser controladas de modo a que não seja ultrapassado o nível ótimo de modificador para a produção de uma determinada microestrutura. Qualquer nível mais elevado do que o ótimo, resulta num excesso de modificação, usualmente designado de sobre-modificação. **O teor dissolvido de sódio não deve exceder os 0,018 - 0,020% [19], enquanto que o teor de estrôncio não deve ultrapassar os 0,1% [13].** Como consequência da sobre-modificação há a formação de bandas de alumínio no meio das colónias eutéicas. Estudos neste âmbito [13, 24], levam os autores a acreditarem em dois tipos distintos de bandas:

1. Bandas grosseiras, com direção perpendicular à direção de extração do calor;
2. Bandas finas, que se formam paralelamente à direção de extração do calor.

Há autores que defendem que o mecanismo de ocorrência deste fenómeno pode estar diretamente ligado com alterações na taxa de solidificação do silício eutético. O crescimento do silício cessa ou muda abruptamente. A desaceleração do crescimento do Si não interfere com o crescimento da fase de alumínio eutético, pelo que esta reúne condições para se propagar e formar uma banda de alumínio [6, 24].

O estrôncio é, atualmente, o agente modificador mais utilizado na indústria, devido às particularidades de subsistência no banho e sendo os seus defeitos os mais toleráveis [6].

O estrôncio pode ser adicionado combinado com outros elementos, como o alumínio ou o silício, ou no seu estado puro. Algumas composições comuns de ligas-mãe para adição de estrôncio são [13]:

- Al-3,5 % Sr
- Al-10 % Sr
- Al-10 % Sr-14 % Si
- 90 % Sr-10 % Al
- Al-5 % Sr

Como supracitado, o estrôncio, no seu estado puro, tem sido por vezes utilizado como modificador, apesar de ser um elemento reativo com o ar e o vapor de água, que apenas em alguns minutos fica coberto com uma mistura à base de óxido de estrôncio, que impede a sua dissolução, a não ser que seja removida mecanicamente [13].

A adição do Sr nas fundições pode ocorrer por diferentes métodos. As ligas-mãe são diretamente adicionadas no banho de metal fundido preparado na fundição, ou adicionado no líquido dos produtores de alumínio primário ou secundário. Este último método confere ao metal o nome de metal pré-modificado com estrôncio e é fornecido às fundições na forma de lingote sólido [13].

Estudos recentes, alertam para a sensibilidade do estrôncio na presença de outros elementos; exemplo disso é a influência do titânio, quando adicionado como afinador de grão (tema desenvolvido à frente), no efeito modificador do estrôncio. Uma vez que o afinador de grão em estudo é à base de titânio é importante conhecer os seus efeitos colaterais. Um estudo [25] revelou que adição de Ti, em teores de aproximadamente 0,1%, em peso, diminui o efeito modificador do Sr, verificando-se uma presença acentuada de Ti dentro do Si.

O mesmo estudo mencionou também o efeito da utilização de filtros na ação do estrôncio. A filtração do banho resulta numa diminuição de Sr, resultando num silício eutético mais grosso. Contudo, o efeito do titânio enquanto afinador de grão melhorou. Pensa-se que está relacionado com redução do posicionamento do estrôncio no Titânio [25].

#### 2.4.1.4 Influência da modificação na microestrutura e nas propriedades mecânicas

Como já foi discutido, a modificação do silício tem como objetivo a alteração da morfologia do Si eutético. Esta alteração microestrutural beneficia de consequências positivas nas propriedades mecânicas.

A figura 9 mostra o efeito no estrôncio nas partículas de silício eutético, para vários níveis de modificador. Como se pode verificar, com uma quantidade de 0,0047% de estrôncio dissolvido na liga já há modificação do Si e para valores de, aproximadamente, 0,015% de Sr dissolvido, o silício eutético está totalmente modificado. Na imagem apresentada em d), já é perceptível o efeito da sobre-modificação, uma vez que há o engrossamento das partículas de silício e o aumento do espaçamento entre partículas [26].

Um silício grosseiro provoca concentrações de tensões internas na microestrutura fornecendo facilmente caminhos para a fratura. A sua transformação numa estrutura fibrosa contribui para maiores valores de resistência máxima à tração e um aumento da ductilidade (Tabela I anexo A). A resistência ao impacto também goza de uma melhoria, como se verifica no gráfico da figura 10 [13].

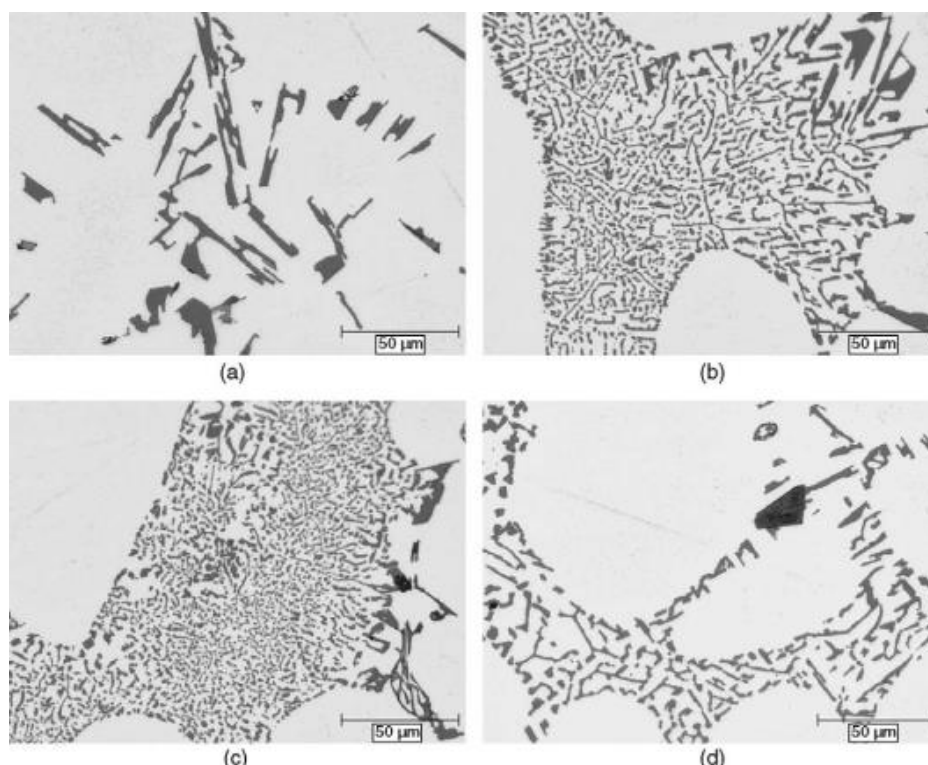


Figura 9-Fotomicrografias óticas de uma liga A356 para mostrarem o efeito do Sr residual na morfologia do silício eutético: a) sem Sr, b) com 0,0047% de Sr, c) com 0,0156% Sr, d) 0,0720%. A melhor estrutura apresenta-se para um teor residual de Sr de 0,0156% [26]

De entre as características das partículas de silício (fração volúmica, distribuição, morfologia, tamanho e concentração) os aspetos morfológicos, tamanho e distribuição são



os mais relevantes para obtenção de fundidos com boas propriedades mecânicas, nomeadamente uma boa resistência mecânica, como se pode verificar na figura 11 [6, 10].

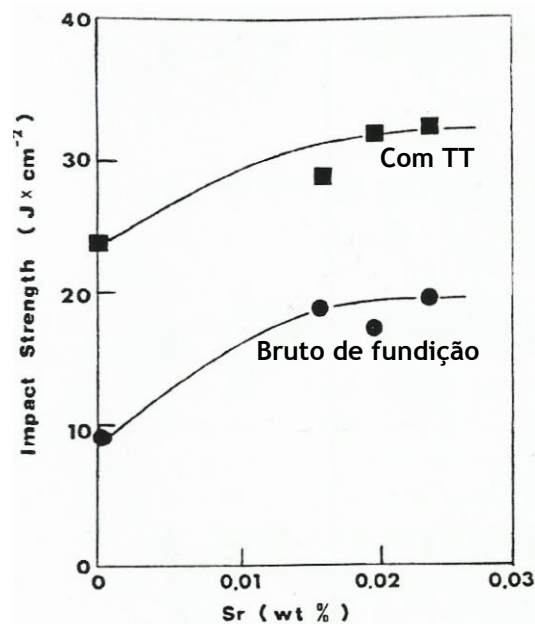


Figura 10- Variação da resistência ao impacto, sem entalhe, para uma liga A356 sem ser modificada e modificada com Sr. ■ Com tratamento térmico de 13 horas a 538 °C; têmpera em água e envelhecimento de 8 horas a 154° C e ● estado bruto de fundição [13].

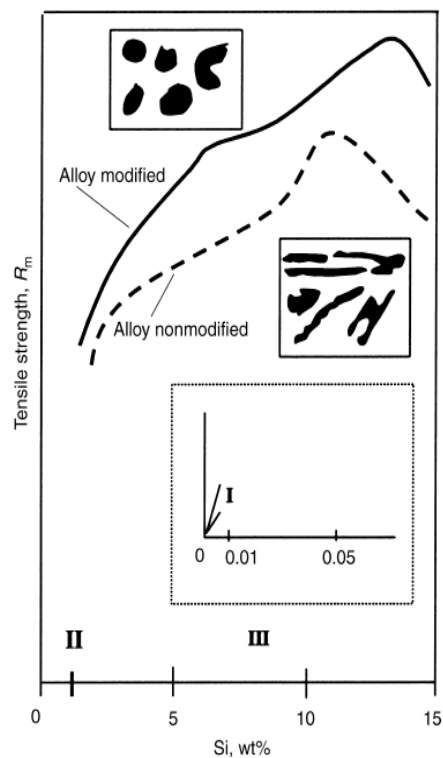


Figura 11- Evolução da resistência à tração em função do teor de Si para uma liga de alumínio - silício; comparação entre uma liga modificada e uma não modificada [10].

#### 2.4.2 Afinação de grão

As propriedades mecânicas das peças moldadas podem ser melhoradas por afinação de grão, que tem como objetivo reduzir o tamanho de grão primário Al- $\alpha$  na fundição, que de outra forma solidifica com uma estrutura de grão colunar grosseiro. Uma fina estrutura equiaxial resulta em vários benefícios, de onde se destacam melhores propriedades mecânicas, melhoria da capacidade de alimentação durante a solidificação, menor contração, melhor dispersão da segunda fase e melhor acabamento superficial. Análogo à modificação do silício, este processo pode ocorrer por via térmica e química [13, 27].

Se um material fundido é arrefecido rapidamente, a taxa de extração de calor pode exceder significativamente a taxa de calor gerado pelo processo de solidificação (calor latente de solidificação). Como resultado, o líquido fica sub-arrefecido quando a temperatura cai abaixo da temperatura de líquidos. Se este sub-arrefecimento for suficiente, os núcleos heterogêneos presentes no líquido são ativados. Esta múltipla nucleação resulta num tamanho de grão mais fino [13].

Este arrefecimento rápido também desempenha um papel muito importante no espaçamento interdendrítico (DAS), um aumento da taxa de arrefecimento promove um espaçamento dendrítico menor. Este fenómeno é de extrema importância nas propriedades mecânicas das ligas de Al-Si [13].

A afinação do grão Al- $\alpha$  por via química tem como base a adição de inoculantes ao banho, utilizando ligas-mãe. O refinamento químico promove uma redução da rutura a quente e leva a uma distribuição mais fina da porosidade [13].

Esta abordagem irá centra-se nas ligas à base de titânio e boro (Al-Ti-B), uma vez que a liga-mãe utilizada como afinador de grão pela FIRMAGO tem a designação industrial de Tiboral 6.

Crê-se que o mecanismo de afinação é: quando estas ligas são adicionadas, são dissolvidas pela matriz de alumínio e há a libertação de partículas intermetálicas no banho, TiB<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub> ou (Al, Ti)B<sub>2</sub>, para atuarem como posteriores nucleantes. Assiste-se também à libertação de algum Ti em solução. Deste modo, inúmeros núcleos estão dispersos na massa fundida, que se tornam ativos durante a solidificação. A libertação de mais boro, ou mais titânio, depende do rácio Ti/B presente na liga [6, 27].

A popularidade industrial destas ligas, em vez das ligas de Al-Ti, pode estar relacionada com a sua eficiência, devido à presença do boro. O boro é mais estável, o seu desvanecimento ocorre para períodos prolongados como se pode verificar na figura 12. Enquanto que para uma liga sem boro assiste-se, ao fim de dez minutos, a um aumento do tamanho de grão, ou

seja, perda do efeito afinador da liga-mãe. Para uma liga com 0,2% de boro o efeito permanece por mais de cinquenta minutos [13].

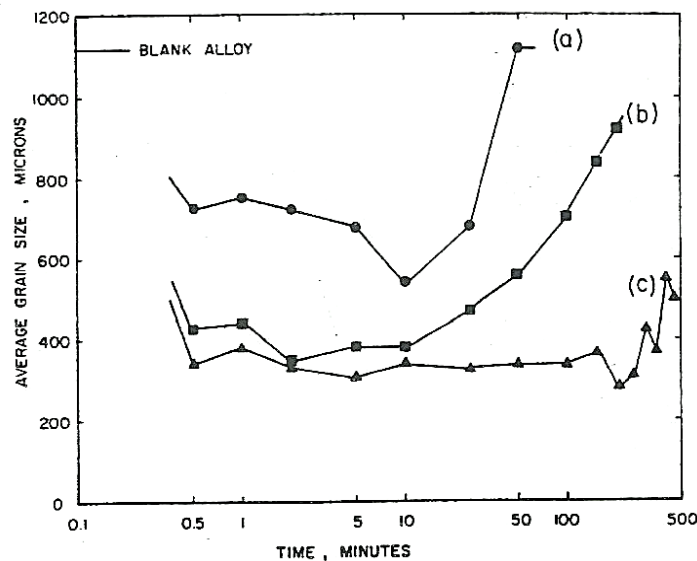


Figura 12- Afinação do grão com ligas-mãe, com e sem boro: a) 0,01%Ti com 5,35%Ti na liga mãe; b) 0,01%Ti com 5,4%Ti-0,034%B na liga mãe c) 0,01%Ti com 5,0 %Ti-0,2%B na liga mãe [13].

Um estudo [27] revelou que uma liga com 7% de silício desfruta de melhor afinação de grão com ligas de alto teor em B, quando comparado com os afinadores de grãos convencionais que contêm elevado teor em Ti, como se pode verificar na figura 13.

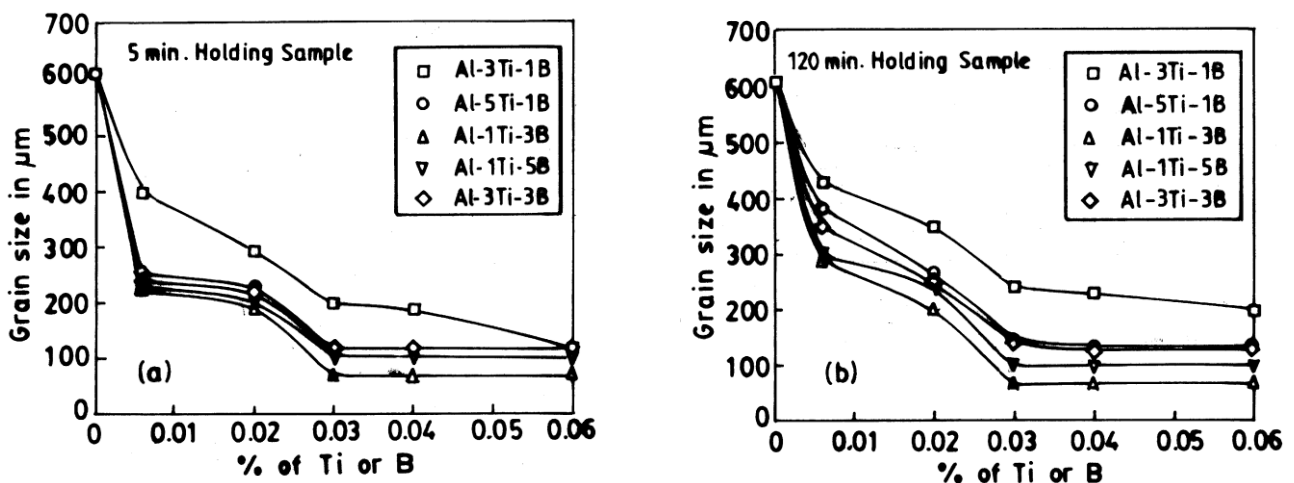


Figura 13- Análise do tamanho de grão de uma liga com 7% de silício com diferentes níveis de adição de Ti ou B utilizando as ligas ternárias após 5 e 120 minutos de exploração [27].

O mecanismo de nucleação da liga mãe Al-Ti-B, nomeadamente as características físicas e químicas das partículas libertadas e a sua subsequente reação com o material do banho metálico, ainda não são conhecidas com precisão. Contudo, sabe-se que a presença isolada de partículas de  $TiB_2$  não promove nucleação. Pensa-se que há a formação de uma fase

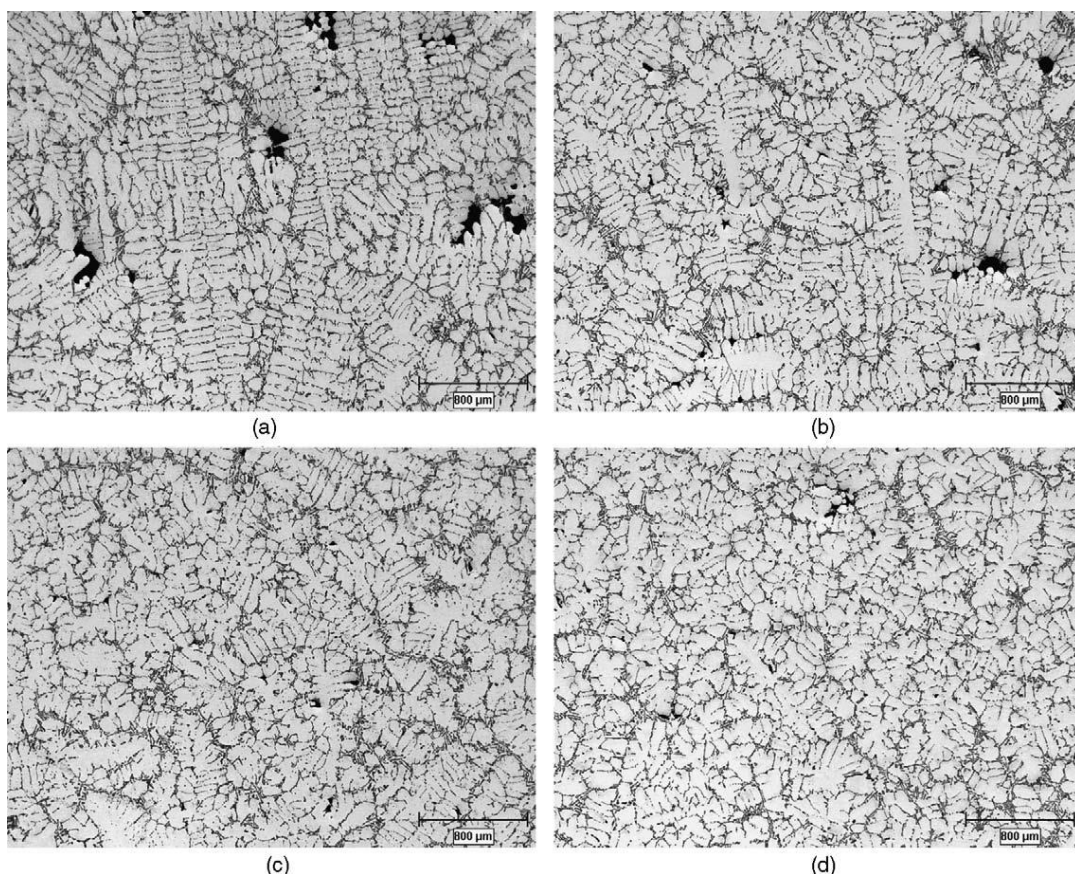
ternária Ti(Al-Si) que nucleia heterogeneamente na superfície das partículas de  $\text{TiB}_2$ , permitindo deste modo a nucleação da fase  $\alpha$  [6, 28].

A nucleação da fase  $\alpha$  nas partículas de  $\text{TiAl}_3$  também acontece num composto ternário (Al-Ti-Si), contudo, diferente do que se verifica com as partículas de  $\text{TiB}_2$ , estas partículas aparentemente enriquecem-se em silício [6].

#### **2.4.2.1 Influência da afinação de grão na microestrutura e nas propriedades mecânicas**

Como já foi mencionado, a afinação de grão tem como objetivo uma alteração morfológica, neste caso do grão  $\alpha$ . Esta alteração microestrutural manifesta-se através da melhoria das propriedades mecânicas.

A figura 14 apresenta o efeito da afinação na microestrutura, por adição de Ti e B na liga A365. A microestrutura sem afinador (figura 14 a) é totalmente colunar (dendrítica) e transforma-se numa morfologia equiaxial (dendrítica) com o aumento de Ti e B [29].



**Figura 14-** Fotomicrografias óticas que mostram o efeito da adição de Ti e B numa liga A365: (a) sem afinador de grão, (b), 0.0210% de Ti, 0.0027% de B, (c), 0.0520% de Ti, de 0.073% de B e (d) 0.0820% de Ti e 0.01 % de B [29].

A modificação microestrutural por transformação da morfologia do grão  $\alpha$  reflete-se de uma forma notável na distribuição da porosidade e dos rechupes, verifica-se ainda uma redução

na tendência de fissuração a quente. A diminuição da temperatura à qual a liga é capaz de suportar uma carga quantificável, reduz o intervalo de tempo para a ocorrência de fissuras [13].

### 2.4.3 Desgaseificação

#### 2.4.3.1 Porosidade

O alumínio e as suas ligas são suscetíveis de absorver hidrogénio no estado líquido, devido às elevadas temperaturas utilizadas no processamento. A sua solubilidade no alumínio rege-se pela equação 1, onde a solubilidade, S, é dada em milímetros de hidrogénio à temperatura e pressão standard, por 100 gramas de alumínio e a temperatura, T, expressa em Kelvin.

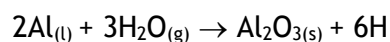
$$\text{Log}_{10} S = \frac{-2550}{T} + 2,62 \quad \text{Equação 1[13].}$$

Este gás desempenha um papel importante no desenvolvimento da fragilidade das ligas de alumínio, devido à influência que tem na formação de porosidade nos fundidos.

A natureza do problema do hidrogénio centra-se na sua rejeição para o interior do líquido durante o processo de solidificação. Isto deve-se à baixa solubilidade do hidrogénio no alumínio sólido.

A solubilidade do hidrogénio no alumínio depende dos elementos de liga presentes. O silício e o cobre reduzem a solubilidade do hidrogénio no alumínio, enquanto que o magnésio aumenta a sua solubilidade. A figura 15 apresenta a variação da solubilidade do hidrogénio (tabela A.2 anexo A) nas ligas A356 e A319 [2].

O hidrogénio pode provir de várias fontes, um exemplo é a atmosfera, muito do hidrogénio encontrado deriva da dissociação do vapor de água da superfície do alumínio líquido de acordo com a seguinte reação [13]:



Outras fontes podem ainda ser: a humidade presente no refratário, produtos de corrosão hidratados, fluxos húmidos e ferramentas de fundição [18].

A porosidade pode ser classificada devido à sua ocorrência, ou por gás, ou por contração, contudo a grande maioria da micro porosidade encontrada nos fundidos advém da combinação simultânea de gás com contração.

A porosidade resultante da contração traduz-se em espaços vazios macroscópicos, vulgarmente designados de rechupes, e são, normalmente, a consequência de uma má

alimentação. A porosidade que é, exclusivamente, causada pelo gás deve-se ao aprisionamento de bolhas durante a solidificação.

Como já foi referido, a combinação destes dois fatores é a causa mais comum da maioria da micro porosidade. Estes poros ocorrem tipicamente no espaço interdendrítico. Podem-se encontrar entre um, ou dois, braços das dendrites e apresentam um tamanho variável que pode ir de poucas a várias centenas de microns [13].

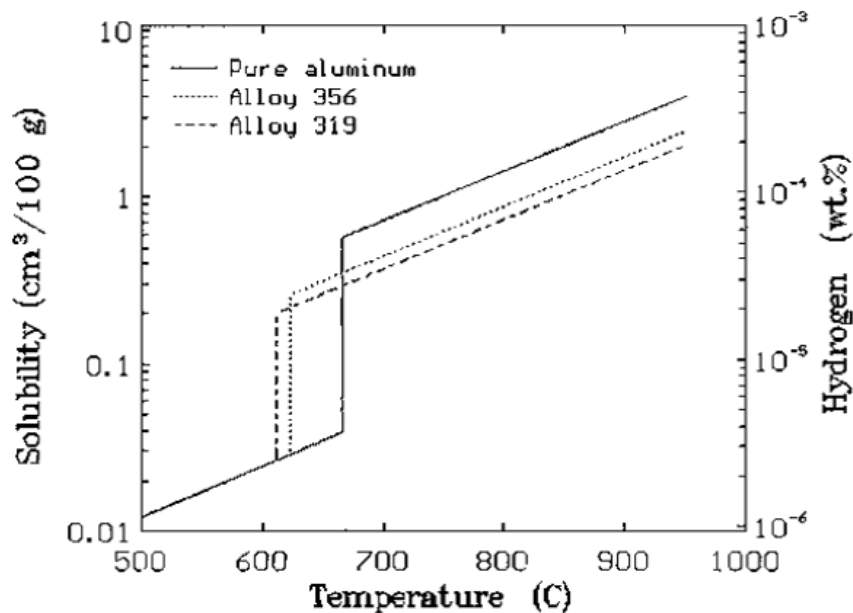


Figura 15- Solubilidade do hidrogénio no alumínio à pressão de uma atmosfera [2].

A equação 2 explica, de uma forma muito simplificada, o porquê da porosidade surgir tardiamente no processo de solidificação:

$$P_G + P_s \geq P_{atm} + P_H + \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad \text{Equação 2[13].}$$

Onde  $P_G$  é a pressão interna do gás (hidrogénio),  $P_s$  é a pressão de contração,  $P_{atm}$  compreende a pressão atmosférica a atuar na superfície do banho,  $P_H$  é a pressão metalostática,  $\gamma$  é a tensão de superfície e  $r_1$  e  $r_2$  correspondem aos principais raios de curvatura de um poro. Para que o poro possa existir, a pressão interna ( $P_G + P_s$ ) tem de ser suficiente para superar as forças externas que podem atuar [13].

É essencial perceber que se trata de uma abordagem muito simplificada, com vista a compreender as forças envolvidas na formação de um poro, uma vez que, poderão ser necessárias a participação de alguma partícula estranha para auxiliar na nucleação heterógena do mesmo [13].

A porosidade é, também, fortemente influenciada de forma positiva, e negativa, por algumas variáveis do processo de fundição, resumidas na tabela 2, e a sua influência no aumento, ou diminuição, da porosidade.

Tabela 2- Influencia das variáveis de fundição na porosidade.

	Aumento da taxa de arrefecimento	Aumento da concentração do hidrogénio	Afinador de grão
Porosidade	Diminui	Aumenta	Diminui

Taxas mais altas de arrefecimento promovem uma menor quantidade de poros assim como o tamanho médio dos poros. Com o aumento da taxa de solidificação a difusão do hidrogénio para as regiões interdendríticas é dificultada, reduzindo assim o  $P_G$ . O  $P_S$  também é reduzido; o comprimento da zona pastosa é limitado, devido aos gradientes de temperatura elevados, presentes em taxas de solidificação maiores (figura 16).

No gráfico apresentado na figura 16 pode-se perceber que um aumento na quantidade de hidrogénio conduz a um aumento da porosidade. Contudo, pode também notar-se que esse aumento se torna mais acentuado quando a taxa de arrefecimento diminui, isto devido ao efeito da redução das pressões em cima referidas.

Segundo Gruzleski [13], a adição de modificadores tem uma influência importante na porosidade (figura 17); fundidos modificados com estrôncio e sódio tendem apresentar um nível de dispersão de micro-porosidade mais elevado do que os fundidos não modificados. Este facto deve-se a redução da energia de superfície líquido - gás, fazendo com que, de acordo com equação 2, mais poros cresçam.

Todavia, esta problemática ainda é alvo de vários estudos e controvérsias. Um estudo recente [30] sobre o efeito da adição de Sr nas ligas de Al-Si hipoeutéticas mostrou que, a adição de Sr diminuiu a macro-porosidade.

Ainda sobre este fenómeno, referencia-se, também, que grandes áreas de macro porosidade são substituídas por elevadas quantidades de dispersa micro porosidade [13].

#### **2.4.3.2 Influência da porosidade nas propriedades mecânicas**

A porosidade tem na maioria dos casos um impacto negativo nas propriedades mecânicas das ligas de alumínio, à exceção da fratura a quente. A porosidade cria locais de tensões dentro

do fundido que contrabalançam com as tensões de tração, principal causa da fratura a quente. Contudo não é só nas propriedades mecânicas que a porosidade é desfavorável, porosidades perceptíveis à superfície são uma das principais causas de rejeição do fundido. Quando a concentração de hidrogénico aumenta, e consequentemente o aumento da porosidade acontece, assiste-se a um decréscimo na resistência à tração e no alongamento (figura A.1 do anexo A). A tensão de cedência é a propriedade mecânica que sofre menos a ação da porosidade [2, 13].

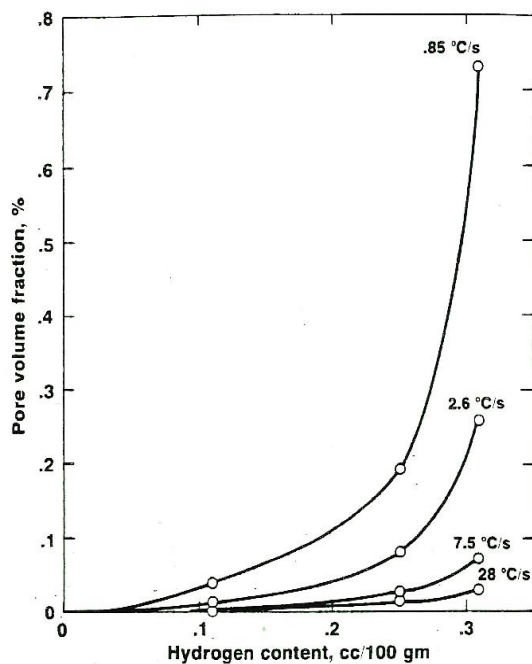


Figura 16- Fração volumétrica de poros, num grão afinado de uma liga A356, em função do teor de hidrogénio, a diferentes taxas de arrefecimento [13].

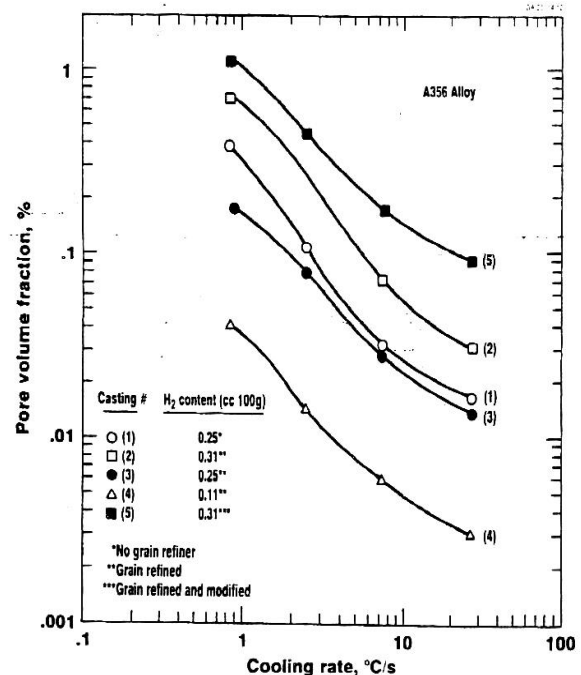


Figura 17- Fração volumétrica de poros em função taxa de arrefecimento, para uma liga A356 [13].

#### 2.4.3.3 Desgaseificação

Pelas razões em cima mencionadas, a desgaseificação é uma etapa essencial na sequência do processo de fundição, com vista a melhorar a qualidade dos fundidos[13].

Existem alguns processos de remoção do hidrogénio, de onde se destacam, a introdução de bolhas de gás (inerte, ativo ou uma combinação dos dois) no banho, sujeição do banho a uma pressão de vácuo, o uso de ultrassons e atomização do banho metálico [6, 13].

Atualmente, o tratamento mais utilizado passa pela adição de árgon, ou azoto, que é difundido para o banho. O hidrogénio está presente no banho na forma atômica. Para uma remoção eficiente há a necessidade dele se combinar na forma molecular, contudo esse não



é um processo simples. A introdução de bolhas, sem hidrogénio, no metal líquido é chave para solucionar este problema. Os átomos de hidrogénio difundem para o interior destas bolhas, uma vez que a atividade do hidrogénio no banho é maior no alumínio do que nas bolhas de gás [2, 13].

Tem sido feito um esforço no sentido de melhorar a eficiência do processo de desgaseificação por argon, as tendências mais recentes inclinam-se para a utilização de rotores (figura 18). Eficiência e baixo custo do tratamento são as causas apontadas para a popularidade do processo [31].

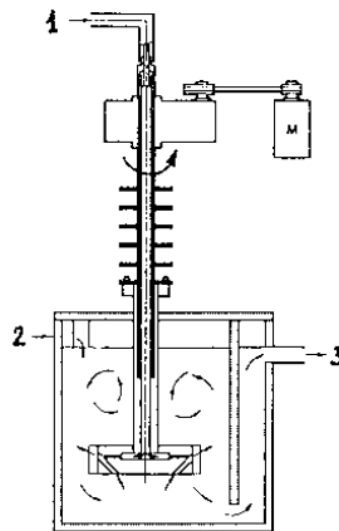


Figura 18- Esquema de um impulsor rotativo; 1- entrada de gás; 2- entrada de metal; 3- saída de metal. Imagem adaptada de [2].

A variação da concentração de hidrogénio com o tempo de desgaseificação está apresentada na figura 19. Verifica-se que há uma estabilização da concentração de hidrogénio a partir de, aproximadamente, 13 minutos de desgaseificação. Mostra ainda, que uma velocidade superior (600 rpm) permite uma descida da concentração de hidrogénio mais eficaz nos primeiros minutos, porém, após aproximadamente 13 minutos (800 segundos) iguala-se à velocidade de 450 rpm.

A obtenção de bolhas de gás com menor diâmetro rege a eficiência do processo. Bolhas de menor dimensões proporcionam uma maior área de contacto entre a bolha e o banho metálico. No entanto, a dimensão da bolha está limitada a 10 mm de diâmetro, não sendo possível baixar esse valor. Deste modo, a eficiência do processo não ultrapassa os 76 %. O tempo de vida de um rotor também é limitado (3 a 4 semanas) devido ao desgaste e oxidação

a elevadas temperaturas. O que leva o teor de hidrogénio no material fundido a não descer para além dos 0,08 cm<sup>3</sup>/100 g Al[31].

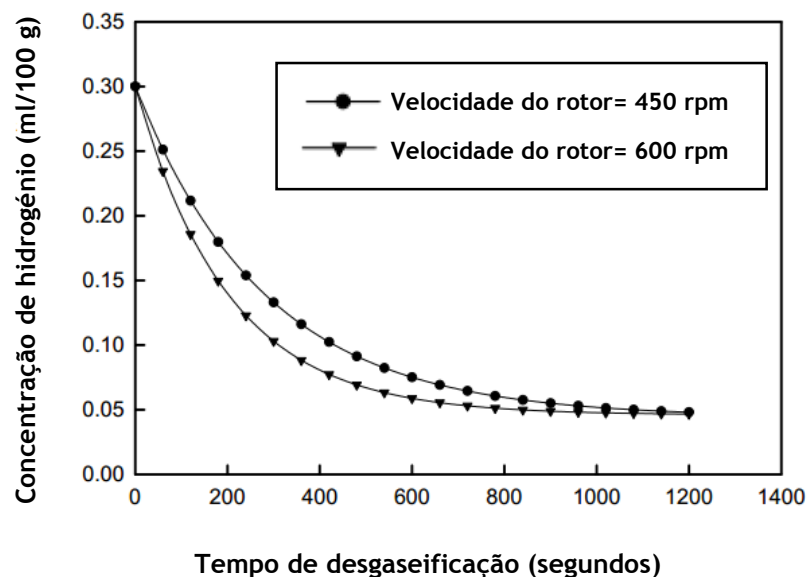


Figura 19- Variação da concentração de hidrogénio com o tempo para duas velocidades do rotor diferentes; uma velocidade de 600 rpm revela-se mais eficaz da remoção de hidrogénio. Adaptado de [32].

## 2.5 TRATAMENTO TÉRMICO NAS LIGAS DE ALUMÍNIO

Como tem sido abordado, as propriedades mecânicas das ligas fundidas de Al-Si-Mg dependem principalmente da microestrutura, que resulta da composição da liga e dos parâmetros do processo de fundição. A fim de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas de peças fundidas, estas ligas podem ser endurecidas por precipitação através de tratamentos térmicos.

O endurecimento por precipitação promove a formação de uma dispersão, densa e fina, de partículas numa matriz deformável; os precipitados atuam como obstáculos ao movimento de deslocações na matriz proporcionando, deste modo, um aumento da dureza e da resistência mecânica das ligas tratáveis termicamente.

*Aluminum Association* padronizou as definições e nomenclatura para os tratamentos térmicos; um tratamento térmico característico das ligas Al-Si é o tratamento térmico T6<sup>II</sup> que envolve uma sequência de três etapas:

- Solubilização
- Arrefecimento rápido
- Envelhecimento artificial

### 2.5.1 Solubilização

O tratamento térmico de solubilização é realizado a uma temperatura elevada, próximo da temperatura eutética da liga. No decurso da homogeneização de ligas de alumínio podem ocorrer os seguintes processos: homogeneização os elementos de liga; dissolução das fases fora do equilíbrio; eliminação das heterogeneidades químicas provenientes da solidificação; modificação da morfologia de algumas fases, como a esferoidização das partículas de Si

II- Tratamento térmico adotado pela FIRMAGO

A temperatura à qual ocorre o tratamento térmico de solubilização é um aspeto fundamental, uma vez que o magnésio, elemento com primordial importância no processo de precipitação, só apresenta uma solubilidade significativa próximo da temperatura de *solidus* como se pode verificar na figura 20.

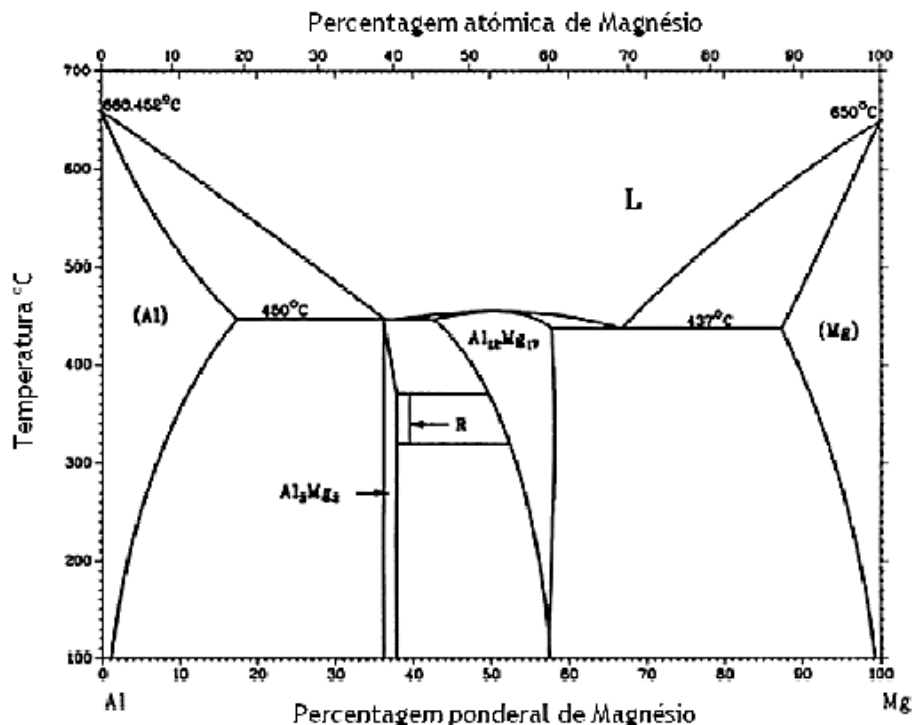


Figura 20- Diagrama de equilíbrio Al-Mg [14].

A temperatura máxima à qual este tratamento pode ocorrer (sem haver fusão e distorção dimensional e geométrica) depende da velocidade de solidificação do fundido, da velocidade de aquecimento até à temperatura de solubilização e também da concentração de Mg ou Cu (dependendo da liga). As ligas de Al-Si-Mg podem ser solubilizadas a temperaturas entre os 540°C e os 550°C [33].

Durante a etapa de solubilização, nem todas as partículas entram em dissolução. As partículas Mg<sub>2</sub>Si dissolvem-se quase na sua totalidade, contudo partículas à base de ferro apresentam elevada resistência à dissolução. Deste modo, o magnésio vinculado a estas partículas não contribui para o posterior endurecimento da liga [33].

O tempo necessário para o processo de solubilização da liga está dependente do tempo de homogeneização e de dissolução das partículas. O tempo necessário para a homogeneização é determinado pela temperatura do tratamento (taxa de difusão) e pela distância de difusão que é dada pelo espaçamento entre as dendrites secundárias (SDAS). A dissolução da fase  $Mg_2Si$  é um processo rápido devido às elevadas temperaturas envolvidas. Um estudo [33] menciona que a dissolução desta fase, numa liga A356 a  $540^{\circ}C$ , ocorre após 2 a 4 minutos e a homogeneização entre 8 a 15 minutos. No entanto, industrialmente, o tratamento de solubilização ocorre a uma temperatura entre  $520$  e  $540^{\circ}C$  por um período de 4 a 12 horas [9].

Como já foi referido anteriormente, o tratamento térmico de solubilização compreende, para além da dissolução de fases intermetálicas, a alterações microestruturais com elevado impacto nas propriedades mecânicas da liga, nomeadamente a modificação térmica das partículas de silício através do coalescimento e globulização destas; o número de partículas eutéticas de Si diminui e o seu tamanho médio aumenta com o aumento da temperatura e da duração do estágio de solubilização.

Um estudo [34] sobre o efeito do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga A356 mostrou que o tratamento de solubilização para  $535^{\circ}C$ , durante 4 horas, e para  $550^{\circ}C$ , durante 2 horas, promove uma globulização total das partículas de Si na liga e uma elevada saturação de Si e Mg na matriz de alumínio  $\alpha$ .

Tiryakioglu [35] efetuou também um estudo sobre a influência do tempo e da temperatura de solubilização na microestrutura da liga Al-7%Si-0,6%Mg. Os resultados mostraram que, com o aumento do tempo e da temperatura de solubilização ocorre a globulização das partículas de silício. Uma publicação recente [36] efetuou este mesmo estudo para ligas modificadas, e não modificadas, tendo retirado as mesmas conclusões; com o aumento do tempo de solubilização há um aumento do tamanho das partículas de Si e uma queda do fator de forma logo nas primeiras horas de tratamento. Embora as ligas não modificadas apresentem uma resposta mais lenta ao tratamento de solubilização, os dois casos exibem comportamentos semelhantes como se observa na figura 21.

Estes autores estudaram também o efeito do tempo nas propriedades de resistência mecânica das ligas. Após tratamento de solubilização de 1 hora a tensão de rotura e a tensão de cedência, para ambas as ligas, são significativamente melhoradas.

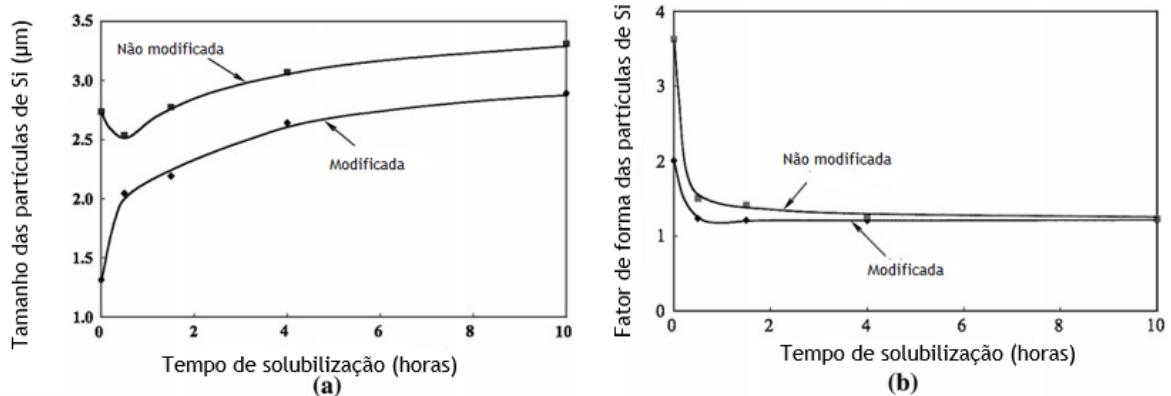


Figura 21- Efeito do tempo de tratamento de solubilização (a) no tamanho e (b) no fator de forma das partículas de Si eutéticas. Fator de forma =  $\text{perímetro}^2 / (4\pi \times \text{área})$  [36].

### 2.5.2 Arrefecimento rápido

A têmpera, após o tratamento de solubilização, tem como objetivo suprimir a precipitação ao longo do arrefecimento do fundido, a partir da temperatura de solubilização até à temperatura ambiente.

O meio de arrefecimento mais frequente é a água, por proporcionar elevadas taxas de arrefecimento. A taxa de arrefecimento na têmpera tem uma influência significativa na curva de envelhecimento. Taxas de arrefecimento mais lentas ( $0,5 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ ) resultam numa diminuição da dureza enquanto o contrário se verifica para taxas mais elevadas ( $20 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ ), o que é expectável uma vez que, taxas de arrefecimento mais elevadas conseguem manter o soluto em solução sólida [33].

### 2.5.3 Envelhecimento

O envelhecimento é a última etapa do processo de envelhecimento por precipitação e visa a obtenção de uma distribuição uniforme de pequenos precipitados que aumentam a resistência mecânica e a dureza. Pode ocorrer à temperatura ambiente (envelhecimento natural) ou a temperaturas mais elevadas (envelhecimento artificial) [2, 7].

Uma revisão bibliográfica [33] sobre o tratamento térmico em ligas de Al-Si-Mg evidenciou a importância do controlo da temperatura e do tempo de envelhecimento. Para a temperatura de  $170^\circ\text{C}$  a liga carece de 10 horas de envelhecimento, enquanto uma temperatura de  $210^\circ\text{C}$  necessita apenas de 20 minutos.

### 2.5.3.1 Princípios do endurecimento por precipitação

O controlo da precipitação durante o tratamento térmico é fundamental para alcançar o desempenho ideal da liga. A fase  $Mg_2Si$  é a fase responsável pelo endurecimento nas ligas de Al-Si-Mg. A sequência de precipitação dessa fase pode ser descrita da seguinte forma [7, 37]:

Solução sólida sobressaturada  $\rightarrow$  Zonas GP  $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow$  fase de equilíbrio  $\beta$  ( $Mg_2Si$ )

Após o arrefecimento rápido, a liga encontra-se num estado instável de elevada energia com a presença da solução sólida sobressaturada. De modo a passar para um estado de menor energia, ocorre a decomposição espontânea da solução sólida sobressaturada em fases metaestáveis ou de equilíbrio.

Quando a solução sólida sobressaturada da liga é envelhecida a uma temperatura relativamente baixa, formam-se agrupamentos de átomos segregados, designados por zonas Guinier-Preston (GP); regiões enriquecidas em átomos de soluto numa matriz essencialmente de alumínio. No início da decomposição da solução sólida, os precipitados são finos em forma de agulha e a sua estrutura é coerente com a matriz ( $\beta''$ ) como se pode observar na figura 22. Esta fase é tida como a principal responsável pelo pico máximo de dureza, possuindo uma dimensão reduzida [38]. É admitido que estas zonas apresentem um rácio Mg:Si de 1,74 [39].

Com o decorrer do envelhecimento estas agulhas crescem dando origem a bastonetes semi-coerentes com a matriz ( $\beta'$ ) e por fim a plaquetas incoerentes (fase de equilíbrio  $\beta$ ), o progresso da estrutura dos precipitados é exposto na figura 22 [14, 33].

Se a temperatura, ou o tempo, de tratamento forem demasiado elevados assiste-se ao sobre envelhecimento; há um decréscimo da dureza com o aumento do tamanho dos precipitados.

Quando há movimento de uma deslocação, por aplicação de um estímulo externo, podem ocorrer dois casos extremos (figura 23 a e b) [33, 40]:

- a) Quando as partículas são muito pequenas e são facilmente cortadas pelas deslocações;
- b) Quando os precipitados são grandes e distantes entre si, que é o caso dos precipitados semi-coerentes e incoerentes, a deslocação vai curvar-se conseguindo passar pelos precipitados (mecanismo conhecido como *looping* ou *bypassing*).

A resistência mais elevada é obtida quando há uma igualdade de probabilidade dos precipitados serem ultrapassados pelas deslocações através dos dois mecanismos, como é passível de ser observado na figura 23 c) [33, 40].

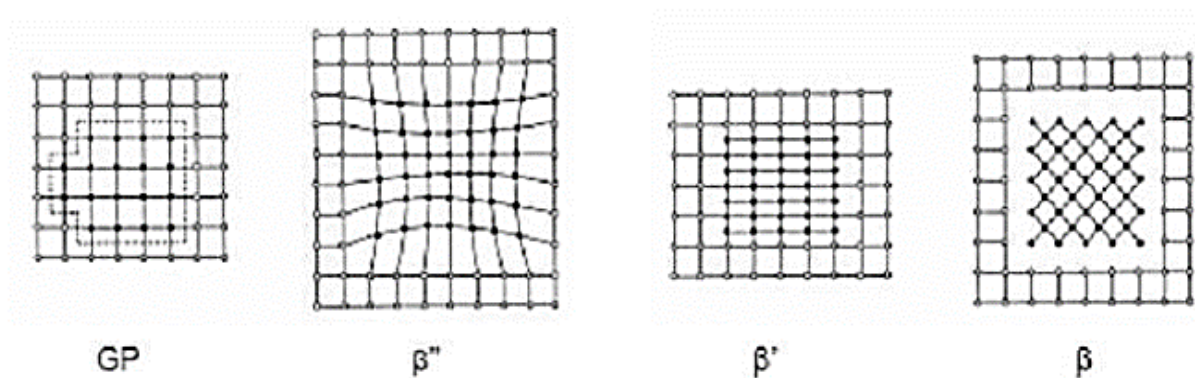


Figura 22- Sequência de formação dos precipitados a partir da solução sólida sobressaturada [14].

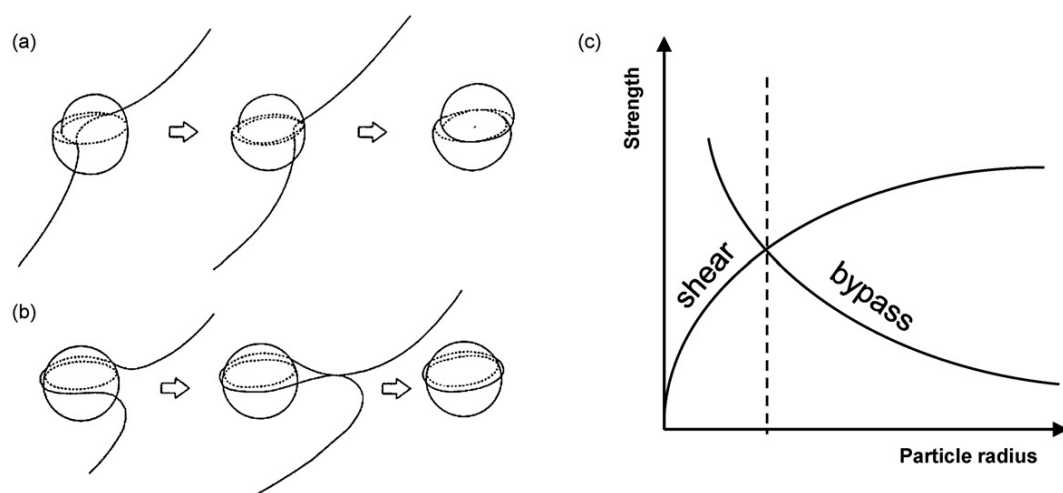


Figura 23- Mecanismos de passagem dos precipitados pelas deslocações; a) por corte; b) por looping c) relação entre o tamanho das partículas e a resistência à passagem das deslocações por parte do precipitado [33].

### 2.5.3.2 Efeito nas propriedades mecânicas

Como tem sido referido ao longo do presente trabalho, o tratamento térmico visa uma melhoria das propriedades mecânicas. O tempo e a temperatura do tratamento térmico, principalmente do envelhecimento, são responsáveis pela combinação de resistência mecânica e ductilidade [9], têm sido alvo de estudo com o objetivo de identificar a sua influência nas propriedades mecânicas.

Um estudo [41] neste âmbito, revelou a influência da variação do tempo e da temperatura de envelhecimento na dureza das ligas de Al-Si. A figura 24 apresenta essa variação, de onde é possível retirar que, para uma liga A356, há um aumento de dureza até ao pico de envelhecimento (180 ° C), para um período de 4 horas, seguido de um decréscimo na dureza a 200 e 220°C.

Durante 8 horas de envelhecimento a 180°C, foi observado um forte aumento na dureza durante as primeiras 2 horas de envelhecimento destas ligas, seguido de um pico largo, em

ambas as condições, não modificadas, e modificadas. Envelhecimento a 220°C revela um pico de dureza para 2 horas de envelhecimento [41].

Um estudo [34] sobre o efeito do tratamento térmico T6 nas propriedades mecânicas comprovou o aumento da resistência à tração, alongamento e limite de elasticidade (tabela A.3 do anexo A), bem como, a oscilação do valor destas propriedades com a variação da temperatura e do tempo de envelhecimento.

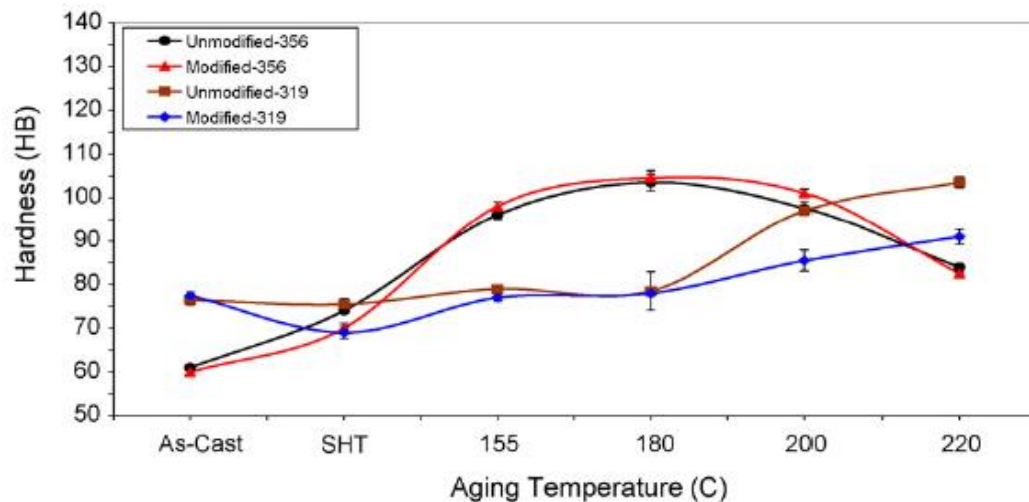


Figura 24- Efeito da temperatura de envelhecimento na dureza das ligas A356 e A319 na sequência de um envelhecimento durante 4 h [41].

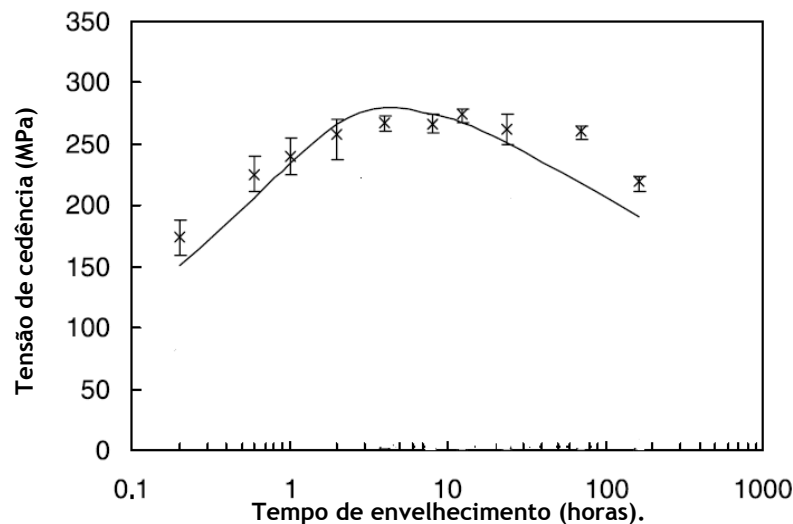


Figura 25- Variação da tensão de cedência com o tempo de tratamento térmico de envelhecimento a 170 °C, adaptado de[42].



Um outro estudo [42], evidencia também, o comportamento da tensão de cedência com o aumento do tempo de tratamento de envelhecimento para uma temperatura de 170°C, para a liga A356 (figura 25).

Desse modo, consoante se deseje maior dureza ou maior alongamento deve-se, de acordo com os gráficos apresentados, proceder a um equilíbrio entre temperatura e tempo de envelhecimento. Se por um lado 170°C por 4 horas parece aceitável para uma boa dureza, prolongar o tratamento por mais algumas horas parece ter benefícios na tensão de cedência.



## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 3.1 MATERIAL UTILIZADO

Neste trabalho foram utilizados provetes vazados à parte e provetes retirados de uma peça (anexo B.1, figura B.1) em liga de alumínio, designada pela *Aluminum Association* (AA) por A356.2. O material foi cedido pela FIRMAGO para fins de estudo. O vazamento foi feito num forno elétrico na linha de fusão manual, numa moldação em areia auto-secativa.

O processamento dos banhos na FIRMAGO compreende as seguintes etapas por ordem sequencial: a fusão dos lingotes de alumínio, a adição e tiboral 6, escorificação com cobral, adição de magnésio (visa compensar as perdas do mesmo ao longo da fusão) e desgaseificação do banho (20 minutos) com argon (15 a 20 L/min) e o auxílio de um rotor (540 rpm).

O tratamento térmico efetuado na FIRMAGO envolve duas etapas, solubilização e envelhecimento artificial. A temperatura e o tempo dos dois tratamentos é fixa, não oscilando com peças de diferentes espessuras. Os dois usufruem de um estágio de 10 horas de tratamento efetivo, a solubilização dá-se a 510°C e o envelhecimento a 155°C.

Na tabela 3 é apresentada a composição química, em percentagem ponderal, da liga A356.2 segunda a norma NP EN 1706.

Tabela 3 - Composição química da liga segundo a norma NP EN 1706.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Outros
NP EN 1706	6,5 a 7,5	0,19 (0,15)	0,05 (0,03)	0,10	0,25 a 0,45	0,07	0,08 a 0,25	0,10

### 3.2 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

Foram retirados provetes das peças vazadas, com e sem estrôncio, de modo a caraterizar a microestrutura e poder comparar os resultados obtidos. Paralelamente obtiveram-se provetes vazados em moldações à parte para proceder ao estudo do tratamento térmico. As amostras para análise microestrutural foram retiradas da zona útil de cada provete como se pode ver na figura 26.

Todas as amostras foram sujeitas a desbaste húmido em lixas de 320 mesh (4 minutos), 400 mesh (2 minutos), 600 mesh (2 minutos) e 1000 (2 minutos) mesh; seguidamente procedeu-se a um polimento fino com panos impregnados com pós de diamante de 6 µm (10 minutos),

1  $\mu\text{m}$  (5 minutos) e por fim em pano impregnado com solução coloidal de sílica de 0,25  $\mu\text{m}$  durante 15 minutos.

De modo a minimizar a contaminação entre etapas, após cada fase de polimento, as amostras foram lavadas em água corrente e submetidas, durante 1 minuto, a lavagem por ultra-sons em acetona.



Figura 26- Fotografia de dois provetes cedidos pela FIRMAGO; visualização de um provete inteiro e outro cortado na zona útil para obtenção de uma amostra.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização microestrutural das fases foi efetuada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV); a caracterização química das fases foi realizada através de espectroscopia de dispersão de energias (EDS); a distribuição das fases foi identificada recorrendo a mapas de raio-x.

Após a preparação metalográfica, as amostras foram analisadas através de microscopia ótica sem a necessidade de recorrer a um ataque químico; o contraste obtido após polimento fino mostrou-se suficiente para revelar a microestrutura.

O equipamento utilizado foi um microscópio ótico de reflexão Zeiss modelo *Axiovert* com câmara Zeiss modelo *AxioCAM* MRC5.

Para quantificar os constituintes da microestrutura utilizou-se um *software* de análise de imagem o *Image J*, neste programa a quantificação é feita com base nas diferentes colorações dos constituintes.

Para a utilização deste programa começa-se por adquirir uma imagem em formato digital; em seguida processa-se a imagem em escala de cinzento, de modo a corrigir e a melhorar a qualidade da imagem, nomeadamente a discriminação dos constituintes; por fim realiza-se

a segmentação da imagem, ou seja, separação dos constituintes com base na variação da cor. A figura 27 mostra a interface do programa.

A análise de imagem referida foi aplicada para estudar as partículas de silício das amostras em bruto de vazamento e das amostras sujeitas a tratamentos de solubilização nas diferentes condições. Os parâmetros analisados foram: o número, a área média e a circularidade das partículas de silício e a percentagem de área de silício. Para cada amostra foram analisados pelo menos 30 campos com uma ampliação de 500 x.

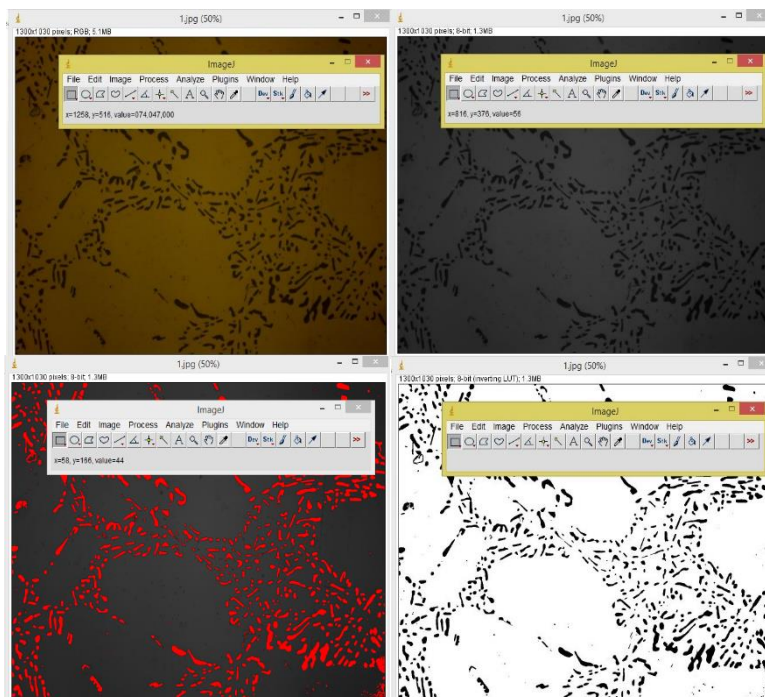


Figura 27- Interface o *software Image J*; quatro etapas: aquisição da imagem, transformação em escala de cinzentos e segmentação por variações de cor.

As amostras foram ainda sujeitas a um exame em microscópio eletrónico de varrimento (MEV) modelo *JEOL JSM630F*, no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

### 3.4 TRATAMENTO TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos de solubilização foram realizados sobre as amostras recolhidas para o estudo microestrutural à temperatura de 510°C com durações de 4, 6, 8, 10 e 12 horas; 520°C por períodos de 4, 6 e 8 horas; 540°C durante 4 e 6 horas. O tempo de estágio foi contado a partir do momento que o forno registou a temperatura do tratamento de solubilização pretendida. Terminado o tempo de estágio, as amostras foram arrefecidas em água à temperatura ambiente; em seguida foram transferidas para um congelador de modo a evitar o envelhecimento natural.

Findos os tratamentos térmicos de solubilização procedeu-se à preparação e análise metalográfica, como descrito em cima, com vista a avaliar os resultados.

Após a obtenção dos resultados do tratamento térmico de solubilização selecionou-se uma temperatura e um tempo de estágio (razões que motivaram a escolha descritas na secção referente à discussão de resultados) e realizaram-se tratamentos de envelhecimento em provetes, para posteriores ensaios mecânicos.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento realizaram-se à temperatura de 160 e 170°C com períodos de estágio de 4, 6, 8 e 10 horas. Findo o tempo de estágio os provetes foram arrefecidos ao ar. Os tratamentos térmicos foram realizados numa mufla.

A razão que conduziu à escolha dos ciclos de solubilização e envelhecimento aqui apresentados bem de encontro ao que é descrito na bibliografia, bem como, as recomendações presentes na ficha técnica da liga [9].

No tratamento de solubilização escolheu-se 510°C por ser a temperatura adotada no processo da FIRMAGO e 520 e 540°C por ser os dois limites recomendados na ficha técnica da liga. Os tempos de estágio de 4 a 12 horas no primeiro caso advém da recomendação da ficha técnica, o motivo pelo qual a quantidade de tempos de estágio bem a decrescer com o aumento da temperatura remete-se para a impossibilidade de executar um estudo tão extenso em termos de amostras e, uma vez que a bibliografia refere que temperaturas mais elevadas carecem de tempos mais curtos, procedeu-se deste modo [2, 9, 33].

Recomenda-se industrialmente, para a liga em estudo, um envelhecimento artificial de 155 a 165°C durante um período de 6 a 12 horas. Deste modo, decidiu-se executar o tratamento a 160°C por ser a temperatura média recomendada e 170°C, dado que há estudos que mostram resultados favoráveis para esta temperatura. Os tempos de estágio para cada temperatura foram escolhidos com base no que é recomendado para a liga e em estudos anteriores [2, 9, 42].

### **3.5 MODIFICAÇÃO COM ADIÇÃO DE ESTRÔNCIO**

Esta etapa do presente trabalho ocorreu em ambiente empresarial, na FIRMAGO, onde se executaram dois ensaios que ocorreram na linha de vazamento manual.

Estudar o efeito da adição de estrôncio é um processo dispendioso para as empresas, envolve não só o gasto de matéria-prima, mas, também, mão-de-obra e principalmente suspensão da produção. Desta forma, o estudo ocorreu apenas para um teor residual de 0,015% de Sr. Com este teor procedeu-se à execução de dois processos distintos. A decisão de realizar dois processos com o mesmo teor de Sr advém da diferença existente entre o processo

implementado na FIRMAGO e o referido na bibliografia. O Processo 1 adotou o processo da FIRMAGO, apenas inclui adição de liga-mãe de Sr e uma desgaseificação posterior de 5 minutos; a bibliografia associa, em alguns casos, a adição de estrôncio com o aumento da solubilidade do hidrogénio na liga, por este motivo procedeu-se a uma desgaseificação curta momentos antes do vazamento. O processo 2 executou-se com a desgaseificação antes da adição do tiboral 6 e da liga-mãe de estrôncio, como referido na bibliografia [43]. As condições de cada ensaio são resumidas na tabela 4.

**Tabela 4-Diferenças no processo de fusão dos ensaios realizados no âmbito do estudo da modificação do silício eutético, para uma carga de 300 kg.**

<b>Processo adotado na FIRMAGO</b>	Adição do tiboral 6 (600 g)	Escorificação com cobral e adição de Mg	Desgaseificação com árgon (20 minutos)		
<b>1º Ensaio</b>	Adição do tiboral 6 (600 g)	Escorificação com cobral e adição de Mg	Desgaseificação com árgon (20 minutos)	Adição 5 varetas de Sr	<b>Desgaseificação com árgon (5 minutos)</b>
<b>2º Ensaio</b>	Desgaseificação com árgon (20 minutos)	Escorificação com cobral e adição de Mg	Adição do tiboral 6 (600 g)	<b>Adição 5 varetas de Sr</b>	

Para cada ensaio vazaram-se três peças e 22 provetes. As três peças sofreram o tratamento térmico T6 de longa duração (tabela 5) implementado na FIRMAGO.

Os provetes de cada ensaio sofreram, posteriormente, um tratamento térmico de longa e curta duração, como indicado na tabela 5.

**Tabela 5- Temperatura e tempo de solubilização e envelhecimento do tratamento térmico realizado aos provetes modificados.**

	<b>Solubilização</b>	<b>Envelhecimento</b>
<b>Longa duração (LD)</b>	510°C, 10 horas	155°C, 10 horas
<b>Curta duração (CD)</b>	540°C, 4 horas	160°C, 6 horas

Foram efetuados estes dois tratamento térmicos, uma vez que o tratamento térmico de longa duração é o que está implementado na FIRMAGO e o de curta duração advém dos resultados do estudo explanado na secção 3.4; as razões que motivaram a escolha destes conjuntos de temperatura e tempo (para CD) estão apresentados e discutidos na secção 4.2

### 3.5.1 Condições de fusão

A fusão, como já foi referido, ocorreu num forno elétrico na linha de fusão manual com as condições da tabela 6.

A tabela 7 apresenta a composição química detetada por espectrometria de emissão de fluorescência de raios-x para os dois processos (Anexo C).

Tabela 6- Condições de vazamento dos dois processos.

Processo	Temperatura de vazamento (°C)	Tempo de vazamento de cada peça (s)	Densidade medida antes do vazamento g.cm <sup>-3</sup>
1	721	26	2,68
2	707	25	2,65

Tabela 7- Composição química analisada por XRF de amostras retiradas dos dois fornos.

Processo	Si	Mg	Fe	Ti	Cl	Sr	Zn	Ga
1	8,63	0,31	0,12	0,15	0,02	0,014	92 ppm	77 ppm
2	8,44	0,29	0,12	0,15	-	0,016	78 ppm	0,01

### 3.6 ENSAIOS MECÂNICOS

Para avaliar o efeito do tratamento de envelhecimento, e da adição de estrôncio, nas propriedades mecânicas, recorreu-se a ensaios de dureza e de tração.

Das peças vazadas retiraram-se provetes de tração que foram maquinados por torneamento no CINFU (Centro de Formação Profissional da Indústria da Fundição), assim como, os provetes vazados em moldações à parte, uma vez que apenas dispunham da pré-forma.

Para os ensaios de tração utilizou-se uma máquina de modelo *Shimadzu UH 1000KNI*. E foram efetuados segundo a norma ISO 6892-1: 2009 B

Sobre todas as amostras sujeitas ao estudo no âmbito dos tratamentos térmicos, de solubilização e envelhecimento, efetuaram-se ensaios de dureza vickers HV20.



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A liga em estudo, no estado bruto de vazamento apresenta uma microestrutura ótica, ilustrada na figura 28 a) e b), composta por dendrites de Al pró-eutético numa matriz eutética de alumínio e silício. A morfologia do Si eutético revela-se grosseira, enquanto os grãos de alumínio- $\alpha$  mostram-se finos e equiaxiais, resultado da afinação da liga com adição de tiboral 6 durante o processo de fusão da FIRMAGO. Na figura 29 encontra-se a caracterização da microestrutura em MEV com sinalização dos diferentes constituintes encontrados, os gráficos referentes à microanálise das 5 zonas assinaladas a vermelho encontram-se no anexo D.

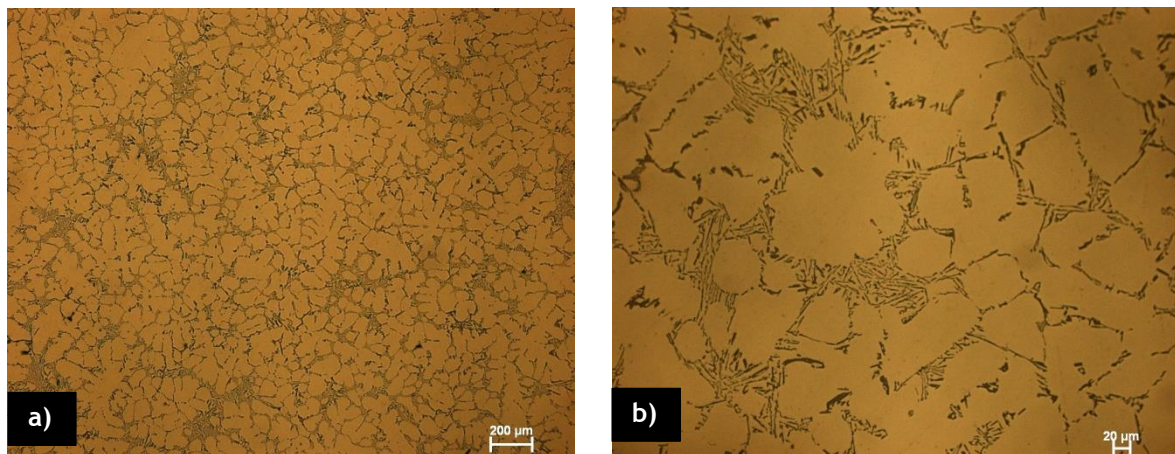


Figura 28- Exemplo da microestrutura da amostra em bruto de vazamento; a) com baixa ampliação b) com ampliação mais elevada.

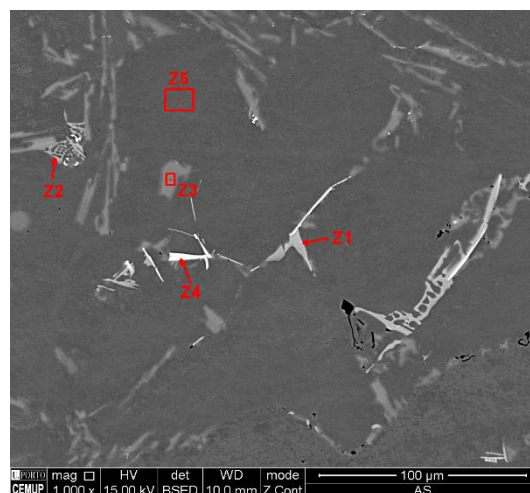


Figura 29- Fotomicrografia em MEV da amostra em bruto de vazamento em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis fases intermetálicas à base de Fe (Z1 e Z4), fases ricas em Mg (Z2), partículas de Si (Z3) e a matriz de Al em fundo cinza (Z5).

A distribuição dos principais elementos de liga da liga em estudo encontra-se apresentada na figura 30. Pode-se observar a forte presença de fases intermetálicas ricas em magnésio e em ferro e a ausência de fases ricas em cobre, o que era espectável uma vez que a percentagem de cobre na liga é reduzida.

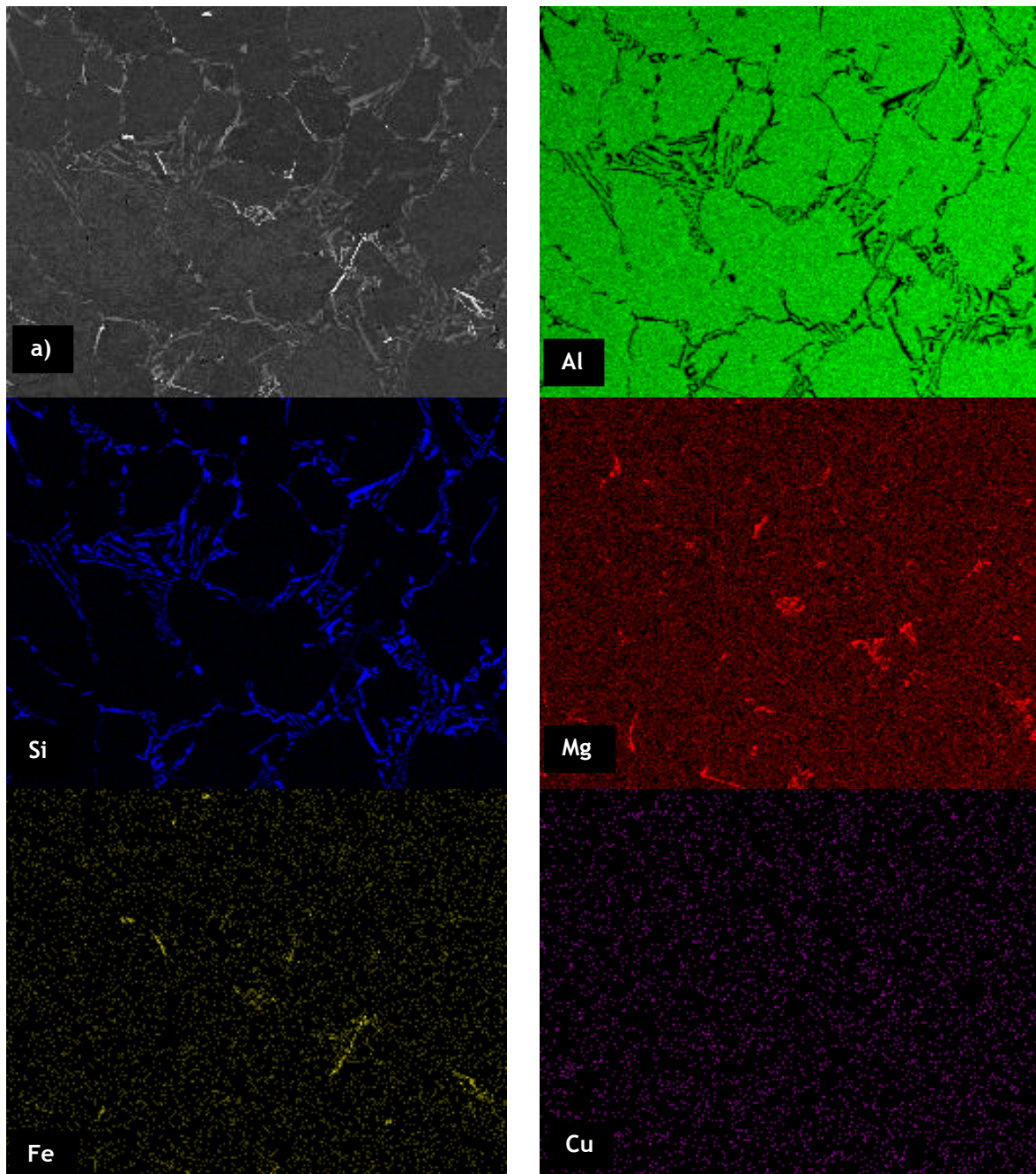


Figura 30- Exemplos de mapas de raio-x da amostra em bruto de vazamento com a sinalização dos principais elementos de liga; a) imagem binária.

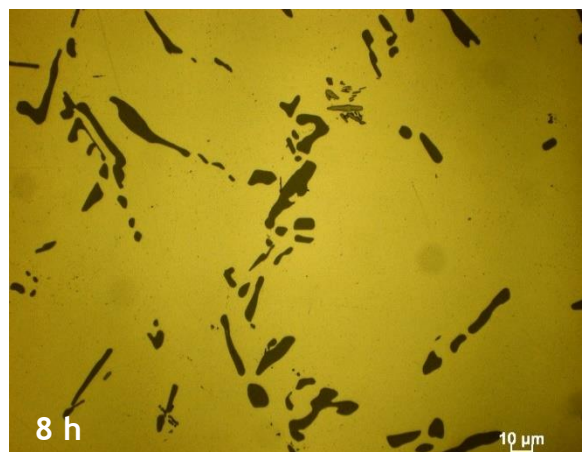
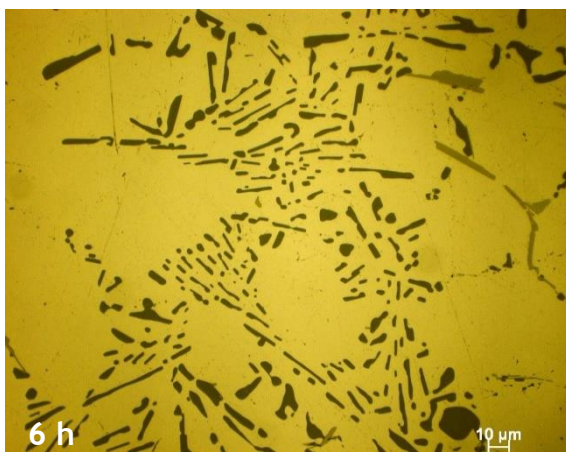
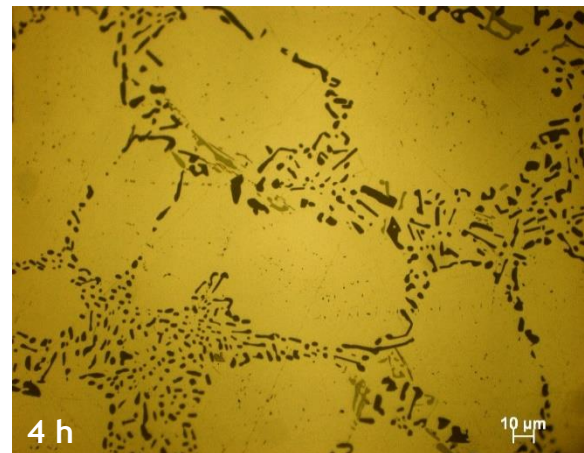
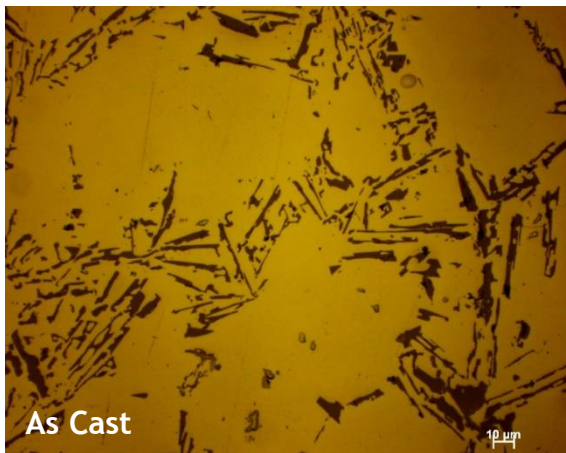
## 4.2 TRATAMENTO TÉRMICO T6

### 4.2.1 Solubilização

Com vista a estudar o efeito do tempo e da temperatura de solubilização na microestrutura, realizaram-se tratamentos de solubilização com três temperaturas: 510, 520 e 540°C, com intervalos de tempo de duas horas, com início em 4 e término em 12, 8 e 6 horas, respetivamente.

O tratamento de solubilização, para além de promover a dissolução dos elementos de liga, como referido na revisão bibliográfica, provoca uma alteração microestrutural clara, a globulização e coalescimento das partículas de Si eutético. Os resultados deste estudo são apresentadas nas figuras 31, 32 e 33.

**Evolução da microestrutura com o tratamento de solubilização a 510°C**





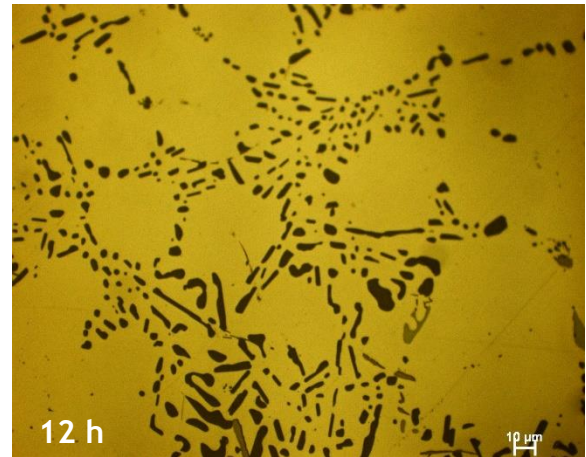
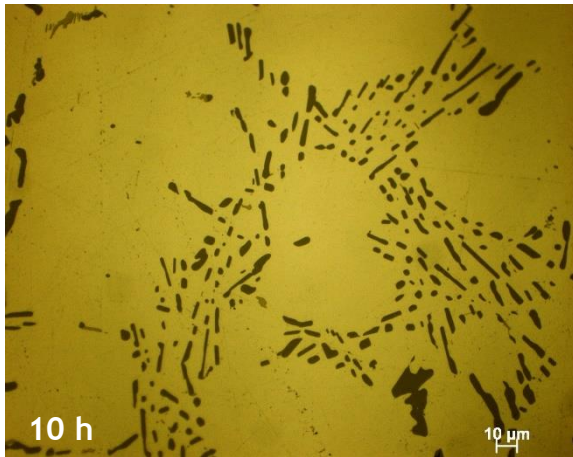


Figura 31-Exemplos da microestrutura ótica da liga Al7Si0,3Mg após tratamento de solubilização a 510°C com o período de estágio variável.

#### Evolução da microestrutura com o tratamento de solubilização a 520°C

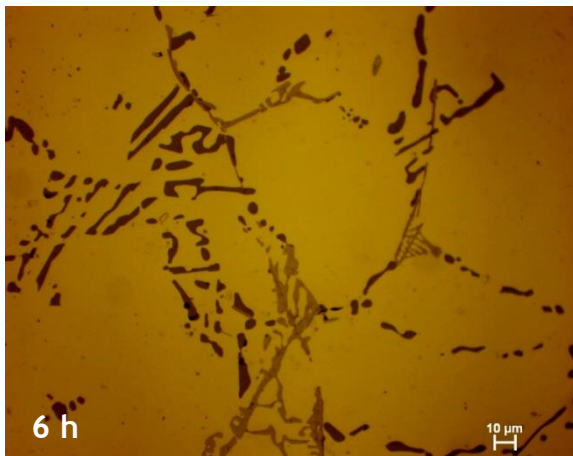
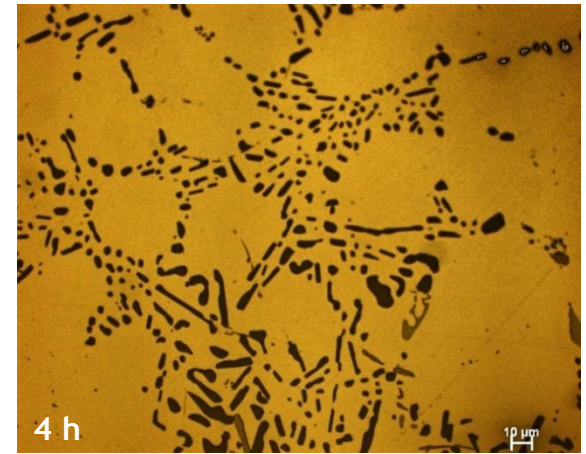
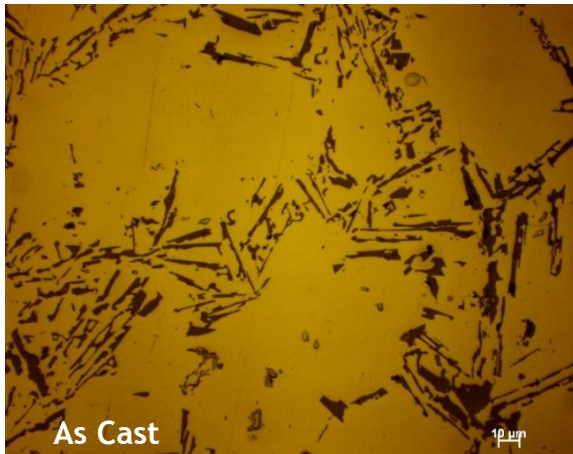


Figura 32- Exemplos da microestrutura ótica da liga Al7Si0,3Mg após tratamento de solubilização a 520°C com o período de estágio variável.

### Evolução da microestrutura com o tratamento de solubilização a 540°C

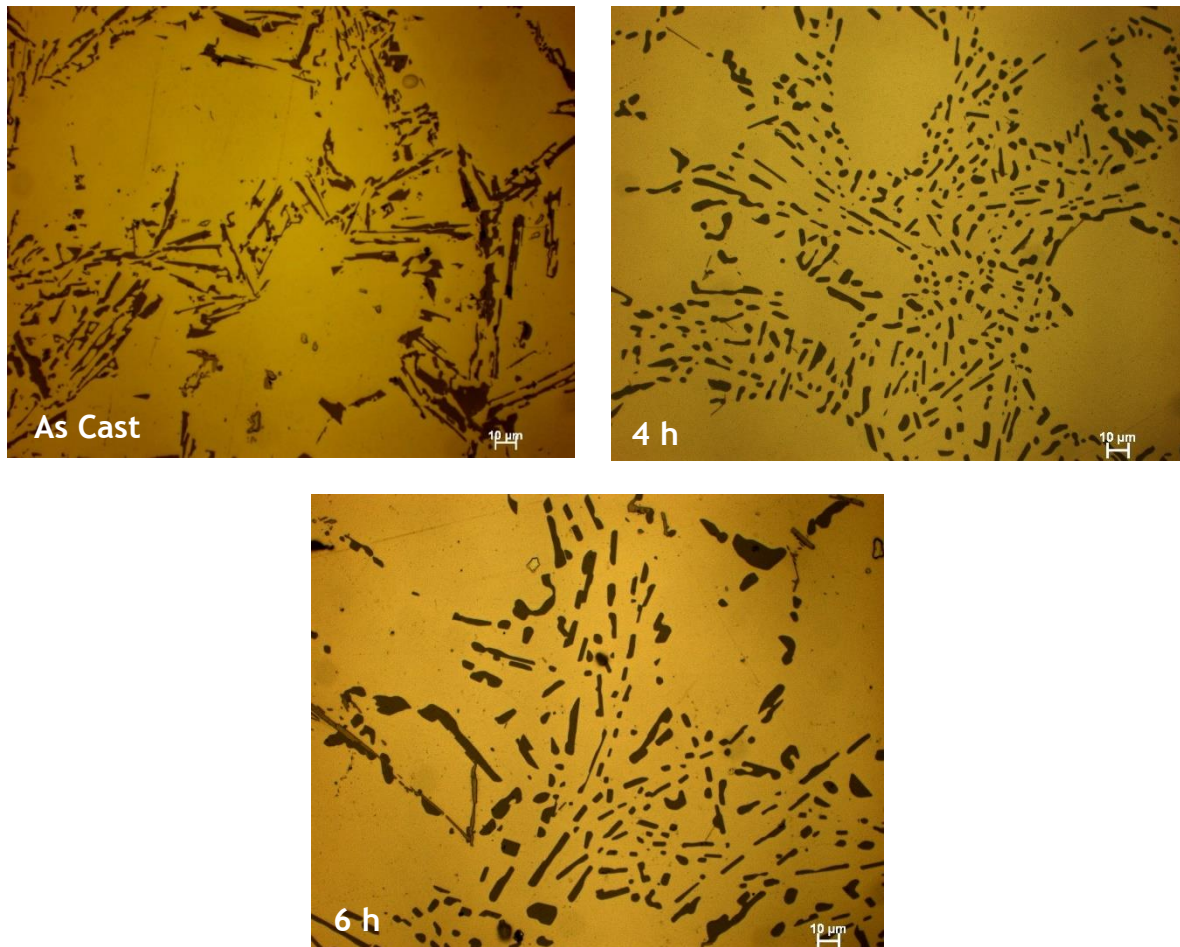


Figura 33- Exemplos da microestrutura ótica da liga Al7Si0,3Mg após tratamento de solubilização a 540°C com o período de estágio variável.

A alteração morfológica das partículas de silício eutético são visíveis após 4 horas de tratamento, para as três temperaturas em estudo. Contudo, o tratamento de solubilização visa, também, uma dissolução das fases intermetálicas, principalmente a fase  $Mg_2Si$ , responsável pelo processo de endurecimento por precipitação após envelhecimento.

Para uma temperatura de 510°C são visíveis, em praticamente todos os tempos, a presença de várias fases intermetálicas, como se pode verificar na figura 31. Outro indicador da ineficácia do tratamento de solubilização a 510°C centra-se na dureza das amostras que, como é possível visualizar no gráfico da figura 34, revela valores de dureza inferiores às outras duas temperaturas, com a exceção do tratamento de 8 horas.

Embora a diferença de valores de dureza seja pouco significativa, a uniformidade dos valores permite confirmar a baixa eficácia do tratamento de solubilização a 510°C, assim como, o prolongamento desse tratamento por um período superior a 8 horas. Deste modo, pelas

evidências mencionadas (microestrutura e dureza) restringiu-se o estudo às temperaturas de 520 e 540°C por períodos de 4 e 6 horas.

Embora as microestruturas apresentadas nas figuras de 31 a 33 demonstrem, como referido, uma globulização mais eficiente para o tratamento de 4 horas, analisou-se, de modo a sustentar os resultados, os seguintes parâmetros das partículas de silício: área média, número de partículas por milímetro quadrado, circularidade e percentagem de área. Os resultados dos parâmetros analisados são apresentados nos gráficos da figura 36. A circularidade é calculada pela seguinte fórmula:

$$\frac{4\pi \text{ área}}{\text{perímetro}^2} < 1$$

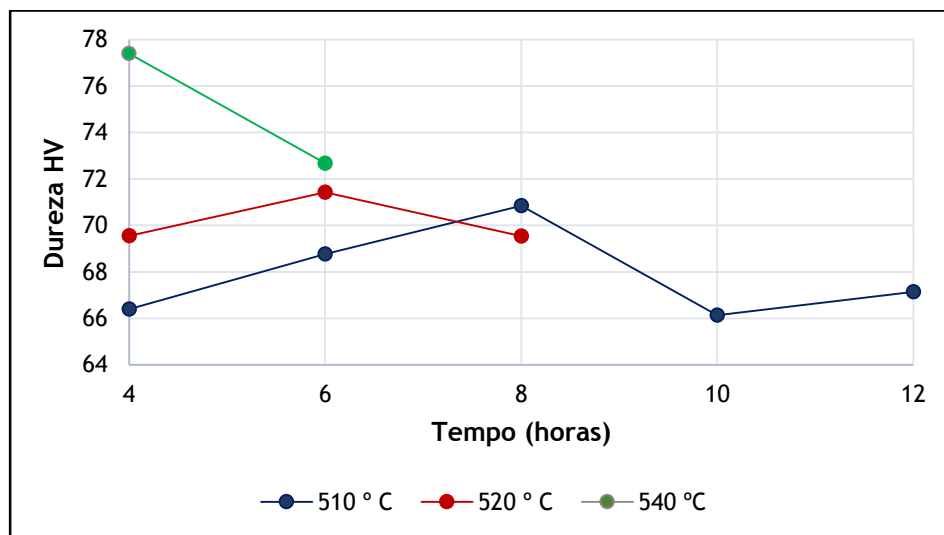


Figura 34-Variação da dureza com o tempo de estágio de solubilização para 510, 520 e 540°C; cada ponto representa a média obtida de 4 indentações efetuadas a cada amostra.

Através da análise dos gráficos que se seguem verifica-se que a ocorrência do coalescimento das partículas com o aumento da temperatura para o estágio de 4 horas, como refere a bibliografia; há um aumento do tamanho das partículas de silício em detrimento de uma diminuição da quantidade das mesmas por milímetro quadrado (figura 35 a) e b).

De notar que, a área de silício (figura 35 c) na liga aumenta cerca de 1%, com o aumento da temperatura de tratamento de solubilização. O que é indicativo da ocorrência da rejeição do silício com a incorporação das fases intermetálicas na matriz, um dos principais objetivos do tratamento de solubilização.

A circularidade (figura 35 d) das partículas de silício aumenta com o aumento da temperatura de solubilização, tal como era expectável. Tal alteração morfológica leva a uma melhoria

das propriedades mecânicas, principalmente o alongamento; a bibliografia refere que partículas aciculares promovem a diminuição da ductilidade e podem levar à falha prematura do material [2, 6, 44]

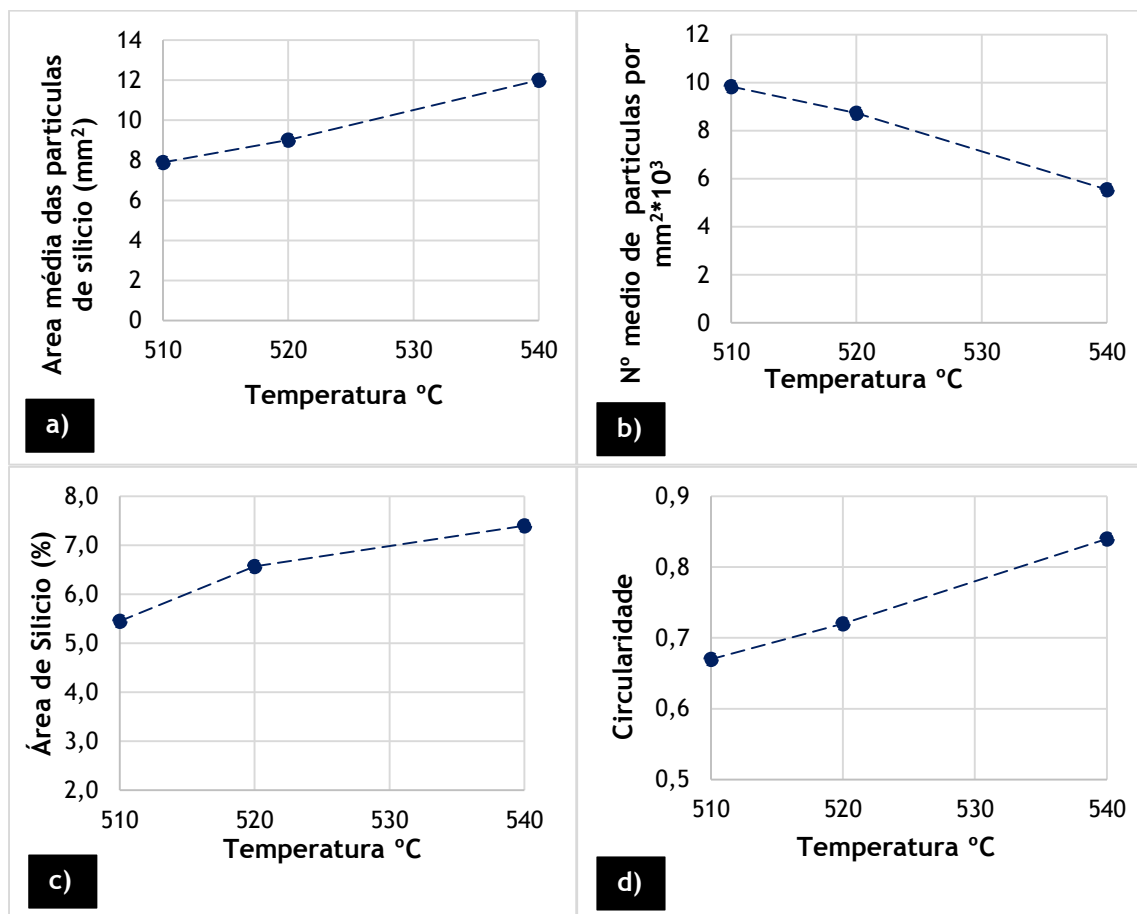


Figura 35- Variação dos parâmetros das partículas e silício com a temperatura de solubilização para 4 horas de estágio; a) área média; b) área de silício; c) circularidade; d) número médio de partículas por milímetro quadrado.

Com o intuito de verificar as diferenças a nível da circularidade das partículas de silício comparou-se este parâmetro para o tempo de 4 e 6 horas como se pode observar na figura 36. Com a análise do gráfico pode perceber-se a intensa globulização das partículas de silício para 540°C, 0,84 e 0,86, para 4 e 6 horas de estágio, respetivamente. O que indica uma globulização eficaz para esta temperatura, como se constatou através da análise da microestrutura. Contudo, depreende-se que prolongar o tratamento de solubilização de 4 para 6 horas só levaria a uma **ocupação desnecessária do forno** de tratamento térmico e com isso um gasto supérfluo de recursos energéticos e de equipamento.

Finda a análise microestrutural, análise quantitativa de imagem e análise de dureza, reduziu-se o estudo a três condições distintas, tratamento de solubilização a 520°C, com duração de 4 e 6 horas, e a 540°C por um período de 4 horas. Para estas três condições



recorreu-se à microscopia de varrimento eletrônica, EDS e raio-x, onde se identificou as fases intermetálicas, assim como, a sua distribuição na matriz.

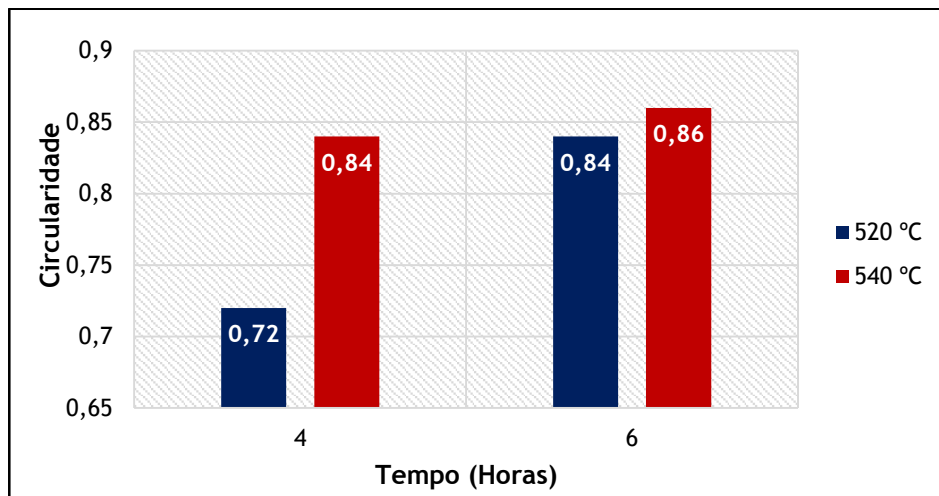


Figura 36- Comparação da circularidade das partículas de silício entre 4 e 6 horas de estágio para a solubilização a 520 e 540°C.

As figuras 37, 38 e 39 caracterizam a estrutura das amostras solubilizadas a 520°C por 4 horas, 520°C por 6 horas e 540°C por 4 horas respectivamente, os gráficos referentes às microanálises de cada zona identificada nas amostras encontram-se no anexo D.

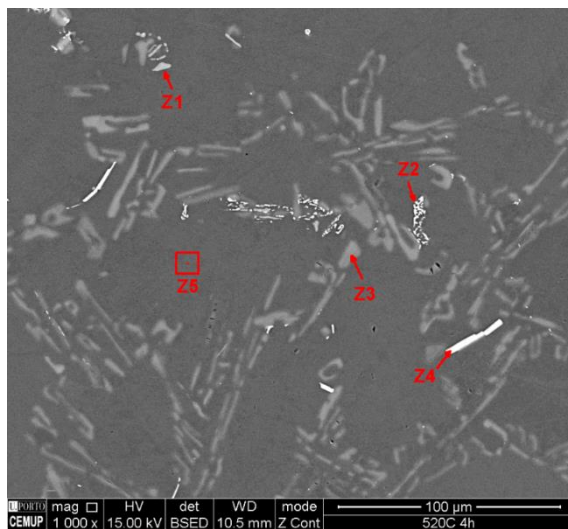


Figura 37- Fotomicrografia em MEV da amostra solubilizada a 520°C com a duração de 4 horas em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis uma fase intermetálica à base de Mg (Z1), fase intermetálica mais clara à base de ferro (Z2 e Z4), partículas de Si (Z3) e a matriz de Al em fundo cinza (Z5).

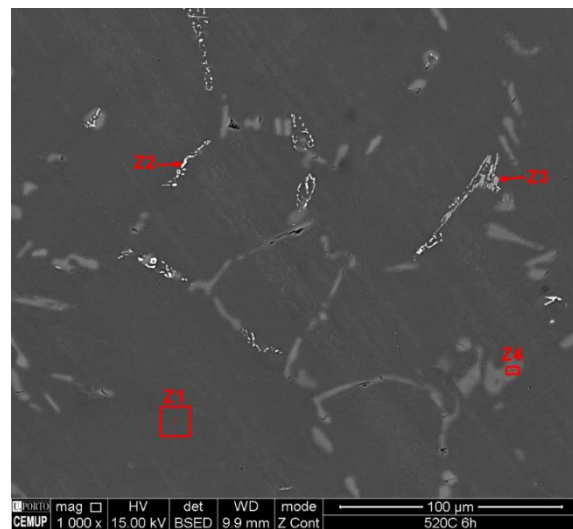


Figura 38- Fotomicrografia em MEV da amostra solubilizada a 520°C com a duração de 6 horas em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis a matriz de Al em fundo cinza (Z1), fase intermetálica mais clara à base de ferro (Z2), uma fase intermetálica à base de Mg (Z3) e partículas de Si (Z4).



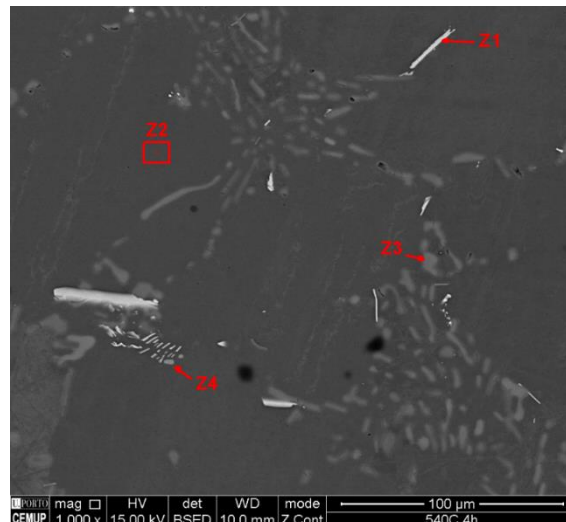


Figura 39- Fotomicrografia em MEV da amostra solubilizada a 540°C com a duração de 4 horas em modo de elétrons retro-difundidos; são visíveis uma fase intermetálica mais clara à base de ferro (Z1), a matriz de Al em fundo cinza (Z2), partículas de Si (Z3) e uma fase intermetálica à base de Mg (Z4).

As microanálises realizadas à matriz metálica confirmou a presença de fases ricas em ferro e magnésio (são exemplos a zona Z4 na figura 37 e a zona z3 na figura 38). Assim como, a eficaz globulização do tratamento de solubilização a 540°C por um período de 4 horas (figura 39).

No entanto, a quantidade das fases ricas em magnésio oscila de condição para condição. Para uma temperatura constante de 520°C verificou-se uma atenuação da presença dessas fases com o aumento do tempo de solubilização, o que denota que algumas delas se dissolvem na matriz durante o estágio. Tal fenómeno também se observou para o aumento da temperatura; com um período de estágio de 4 horas e a passagem de 520 para 540°C sentiu-se dificuldade em encontrar uma fase enriquecida em magnésio, o que levou a acreditar que a sua quantidade seria muito reduzida. De modo a averiguar esse facto, realizaram-se mapas de raio-x, que confirmaram o empobrecimento da presença de fases intermetálicas ricas em magnésio com o aumento da temperatura de 520°C para 540°C com um período de estágio de 4 horas (figura 40).

Os mapas de raio-x ilustrados na figura 41 confirmam a acentuada presença de fases ricas em ferro e a dificuldade em serem dissolvidas pela matriz aquando do estágio de solubilização. Segundo a bibliografia, seriam necessárias temperaturas perto da temperatura de fusão do alumínio para que estas fases se dissolvessem. Uma temperatura de solubilização nessa gama poderia levar a fusão incipiente da liga, o que se traduzia numa perda significativa de propriedades mecânicas, determinando a rejeição do lote tratado.

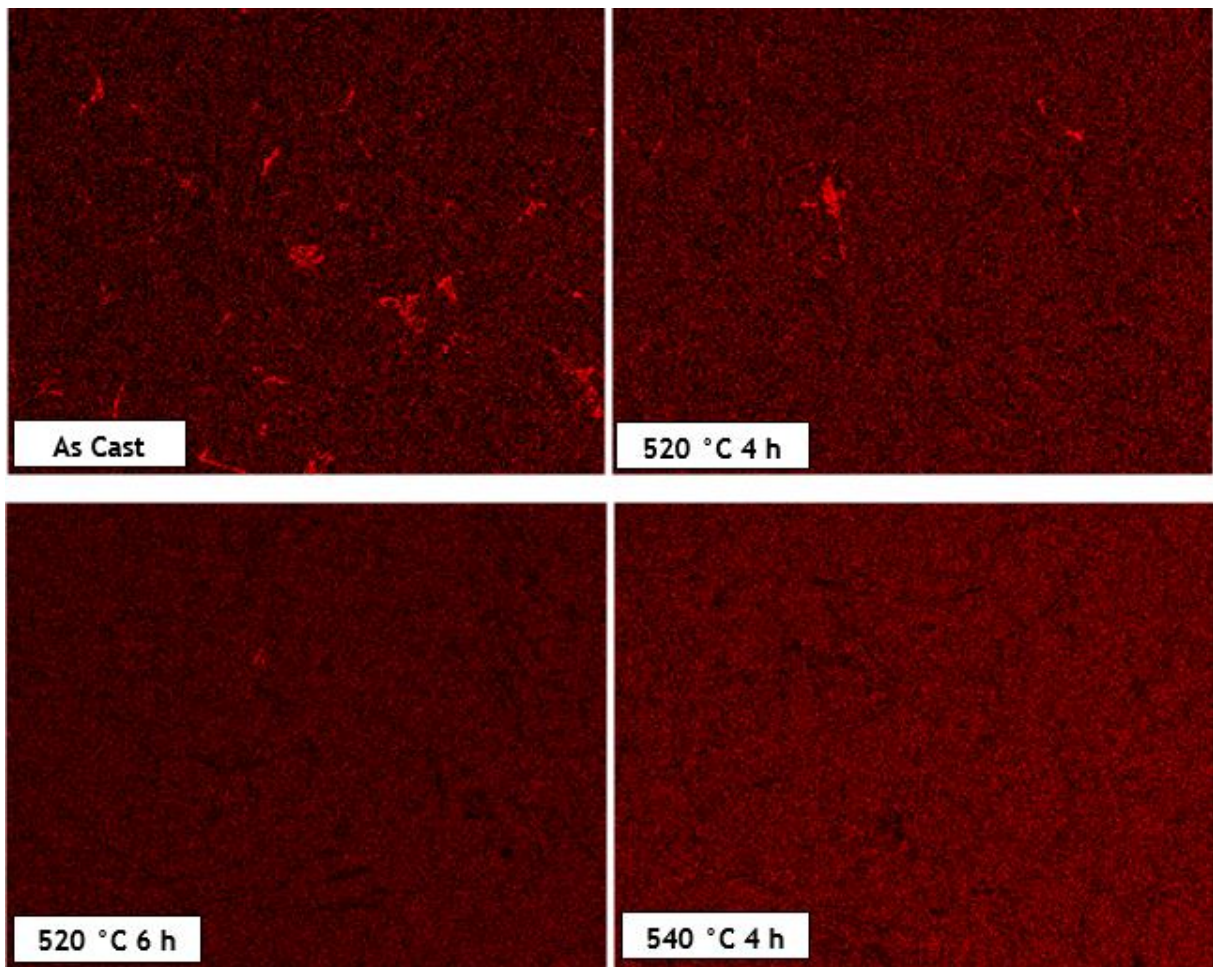
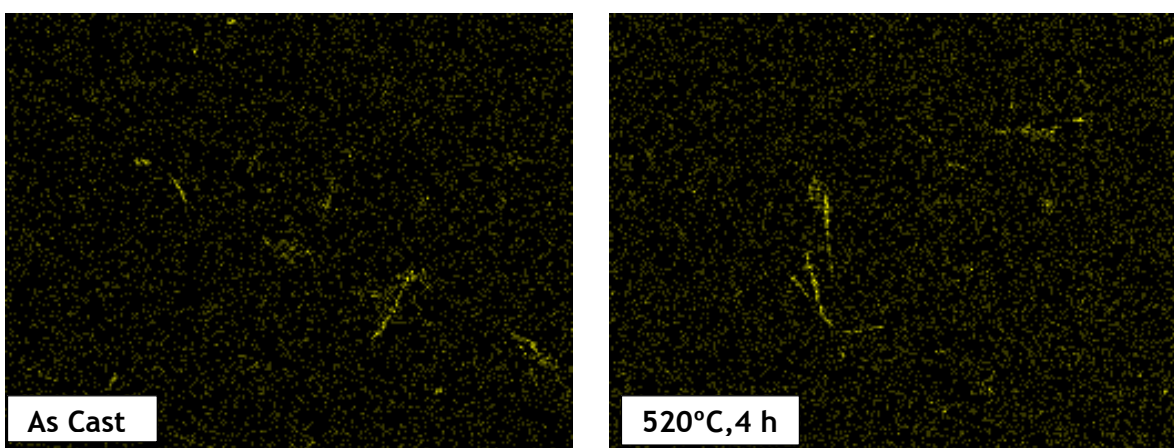


Figura 40- Mapas de raio-x para as amostras em bruto de vazamento, solubilizadas a 520°C por 4 e 6 horas e 540°C por 4 horas; são visíveis a vermelho brilhante as fases ricas em Mg.



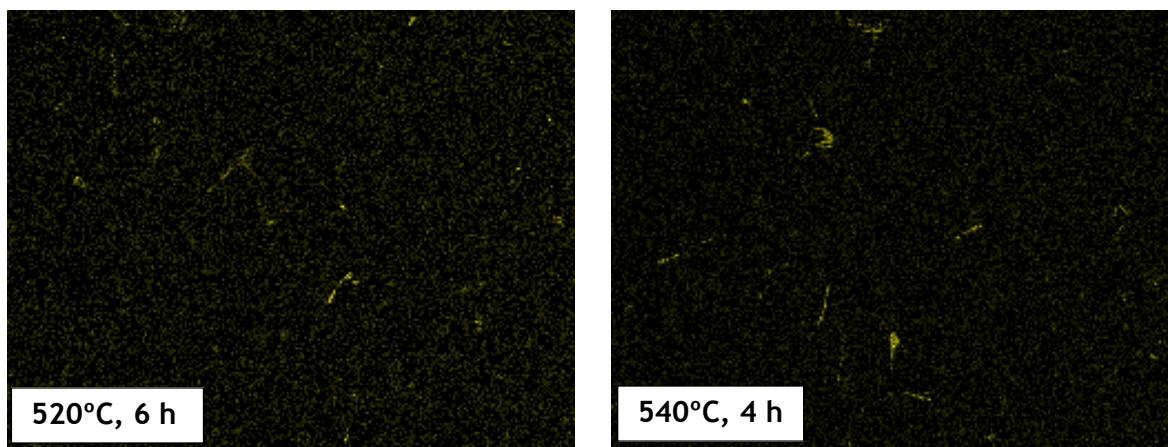


Figura 41- Mapas de raio-x para as amostras em bruto de vazamento, solubilizadas a 520°C por 4 e 6 horas e 540°C por 4 horas; são visíveis a amarelo brilhante as fases ricas em ferro.

A distribuição do silício, do alumínio e do cobre também foram caracterizados com base nos mapas de raio-x e encontram-se apresentados no anexo E. O mapa de raio-x efetuado para o cobre revelou a ausência de partículas ricas neste elemento para os casos em estudo, o que demonstra que a quantidade de cobre presente na liga não permite a formação de fases intermetálicas.

#### 4.2.2 Envelhecimento artificial

##### *4.2.2.1 Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na dureza, após solubilização a 540°C durante 4 horas*

Com o intuito de avaliar a influência do tempo e da temperatura na dureza da liga realizou-se o envelhecimento artificial a 160 e 170°C com estágio de 4, 6, 8 e 10 horas, após o tratamento de solubilização com melhores resultados (540°C, 4 horas).

A figura 42 apresenta a variação da dureza com o tempo de estágio de envelhecimento, para as duas temperaturas em estudo. A análise do gráfico permite visualizar a influência positiva do aumento do tempo de envelhecimento na dureza da liga. No entanto, o mesmo não se verifica para a influência da temperatura.

Nas primeiras 6 horas de tratamento há uma ascensão da dureza com o aumento do tempo de estágio para as duas temperaturas de tratamento. A influência da temperatura no envelhecimento é apenas perceptível a partir do estágio de 6 horas inclusive; embora haja um aumento da dureza com o aumento do tempo, o gráfico revela uma dureza superior com envelhecimento a 170°C.

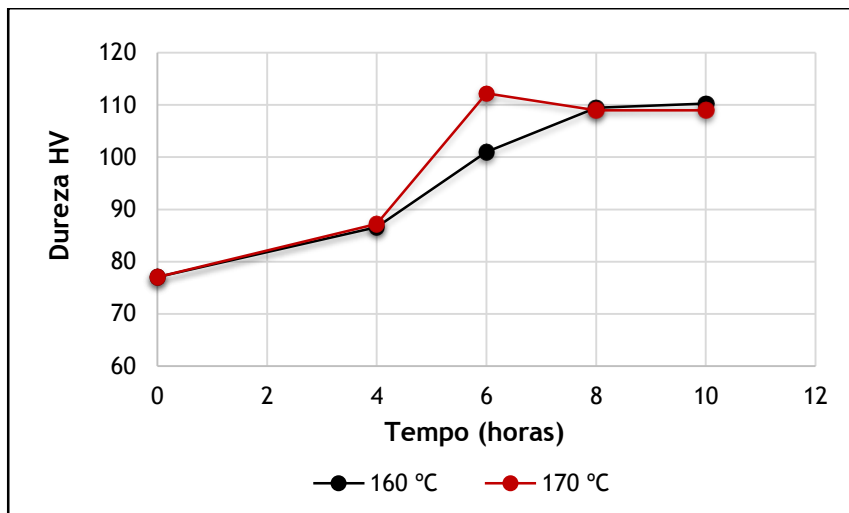


Figura 42- Evolução da dureza com o tempo de estágio à temperatura de 160 e 170°C, após solubilização a 540°C por 4 horas.

A partir das 6 horas de envelhecimento, os valores de dureza voltam a ser muito semelhantes para as duas temperaturas. No entanto, verifica-se uma diferença fundamental entre elas; a 170°C é deveras perceptível que o pico de dureza se manifesta após 6 horas de envelhecimento, uma vez que há um decaimento da dureza após esse tempo de estágio. O mesmo comportamento não se verifica para 160°C, onde se assiste a um aumento de dureza até 8 horas de envelhecimento e a uma manutenção desse valor a 10 horas, o que é indicativo que o pico de dureza se situaria nas 8 horas de estágio. Contudo, esse comportamento não é tão evidente como para a temperatura de 170°C.

Segundo a bibliografia, a fase responsável pelo pico de dureza aquando do envelhecimento é a fase B'', que com o aumento da temperatura tende a crescer e transitar para um estado de menor energia, formando fases mais estáveis (B' ou B). Estas fases são responsáveis pela diminuição da dureza, sobre envelhecimento da e liga, como é bem perceptível no gráfico da figura 42, para um envelhecimento a 170°C após 8 e 10 horas de estágio [2, 39, 41, 45].

#### **4.2.2.2 Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento nas propriedades de tração, após solubilização a 540°C durante 4 horas**

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas através da análise dos resultados dos ensaios de tração realizados no estado bruto de vazamento, e no estado T6 (estado obtido após solubilização e envelhecimento). Os resultados estão apresentados nas figuras seguintes.

As amostras envelhecidas a 160°C durante 4 horas apresentam um valor de 223 MPa aumentando até 288 MPa ao fim de 8 horas. Após este tempo, manteve-se constante até tempos de solubilização de 10 horas, como se observa na figura 43. As amostras envelhecidas

a 170°C apresentam um comportamento muito semelhante, não se notando uma variação muito significativa no valor da tensão de rotura.

O máximo de tensão limite de proporcionalidade a 0,2% foi atingido ao fim de 6 horas de tratamento à temperatura de 170°C, sofrendo um ligeiro decréscimo para tempos superiores (figura 44). Ao contrário da tensão de rotura, o aumento de 10°C, na temperatura de envelhecimento, manifesta uma influência significativa, principalmente para tempos de tratamento mais curtos, na tensão limite de proporcionalidade a 0,2%.

O alongamento, que é um indicador da ductilidade da liga, apresenta valores próximos dos 4% nas primeiras 4 horas de envelhecimento, para as duas temperaturas em estudo, diminuindo consideravelmente com o aumento do tempo de estágio. Esta diminuição do alongamento está associada ao aumento da tensão de rotura (figura 43) e da dureza (figura 42). Como já foi referido, o envelhecimento promove a formação de uma dispersão, densa e fina, de precipitados que endurecem o material à custa de uma diminuição da ductilidade, como se constata na figura 45.

Com a análise dos gráficos expostos em baixo pode ainda retirar-se a temperatura e o tempo de envelhecimento para os quais os valores das propriedades mecânicas se encontram acima do valor mínimo referido pela Norma NP EN 1706 (assinalados a verde em cada gráfico).

Através desta análise depreende-se que prolongar o envelhecimento por um período superior a 6 horas significa um **gasto supérfluo de recursos energéticos e de equipamentos**. Contudo, efetuar o tratamento por períodos de tempo inferiores a este, gera um défice de propriedades mecânicas, como é apresentada nos gráficos das figuras anteriores.

Embora o envelhecimento a 170°C durante 6 horas apresente os melhores resultados de dureza e de tensão limite de proporcionalidade a 0,2% e um valor de tensão de rotura elevado (280 MPa, superior ao mínimo exigido pela norma), ostenta um alongamento muito baixo (1,2 %). Por outro lado, o envelhecimento a 160°C (durante 6 horas), ainda que apresente valores mais baixos do que a 170°C, tem todos os valores acima do limite mínimo exigido pela norma e apresenta um alongamento de 2,5% (figura 45). Ou seja, **o melhor equilíbrio** entre tensão de rotura, dureza e alongamento é conseguido com o envelhecimento a 160°C por um período de 6 horas.

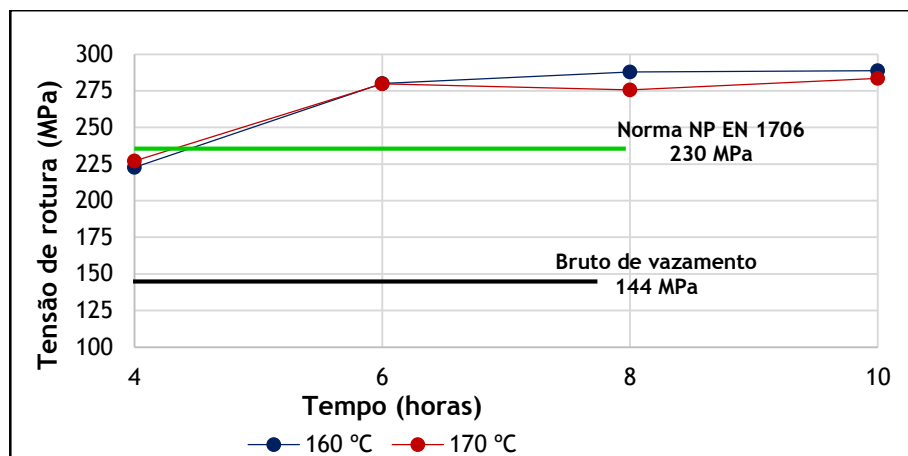


Figura 43- Efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento na tensão de rotura.

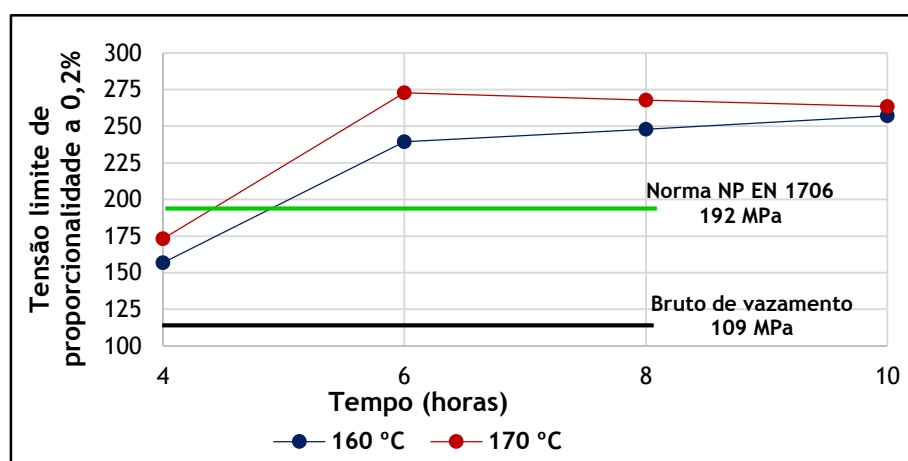


Figura 44- Efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento na tensão limite de proporcionalidade a 0,2%.

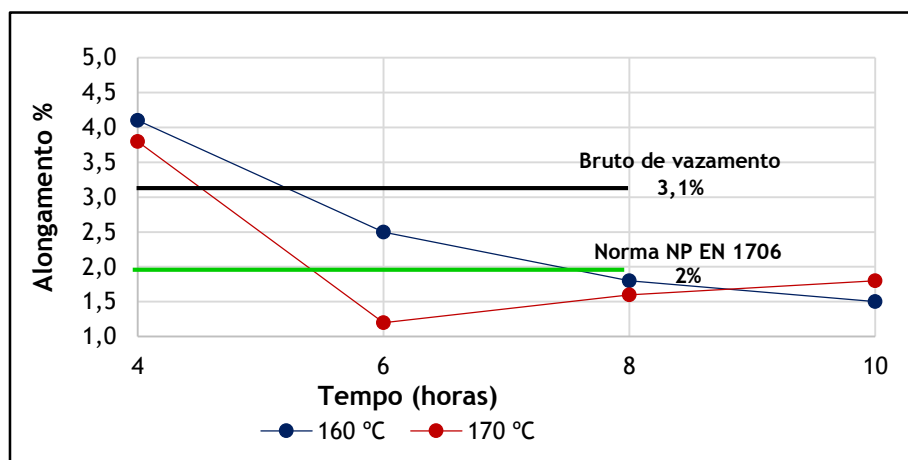


Figura 45- Efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento no alongamento.

### 4.3 MODIFICAÇÃO DO SILÍCIO EUTÉTICO

A modificação do silício eutético com adição de estrôncio deu-se através da adição de 5 varetas (aproximadamente 1Kg) de liga-mãe Al-5%Sr, com o propósito de obter um teor residual de aproximadamente 0,015% de Sr (cálculos no anexo B.2).

Fizeram-se dois vazamentos com a mesma quantidade de liga-mãe, que diferiam na ordem de adição como explicado no procedimento (secção 3.5). Com a análise da composição química por espectrometria de emissão de fluorescência de raios-x verificou-se que o rendimento dos dois vazamentos foi diferente e que o teor de estrôncio presente nas amostras difere, como se pode visualizar nos resultados das análises de composição química por espectrometria de fluorescência de raio-x no anexo C.

Ao banho foram adicionadas o mesmo número de varetas de liga-mãe e obtiveram-se, por XRF, valores de estrôncio residual diferentes. Com adição de 1000 g de liga-mãe, ou seja, 50 g de estrôncio obteve-se 0,014 % para o processo 1 e 0,016% para o processo 2, pelo que significa um rendimento de aproximadamente 86,7% para o primeiro caso e 96,4% para o segundo, tendo em conta uma carga de aproximadamente 300 Kg.

As microestruturas dos dois processos e a comparação entre os mesmos estão apresentados na secção que se segue.

#### 4.3.1 Análise da microestrutura nos dois processos

Como descrito no procedimento experimental (secção 3.5), os dois processos aqui apresentados divergem na ordem de realização dos tratamentos ao banho, isto é, o processo 1 adota a sequência implementada na FIRMAGO com o acréscimo de adição de liga-mãe de Al-Sr no final e 5 minutos de desgaseificação após adição da mesma e o processo 2 adota a sequência referida na bibliografia com desgaseificação prosseguida de adição de tiboral 6 e de liga-mãe de Al-Sr.

A figura 46 mostra os resultados a nível microestrutural da adição de estrôncio à liga. Para os dois processos (figura 46 a) e b)) é visível a alteração morfológica nas partículas de silício eutético em contraste com a microestrutura de bruto de vazamento. Esta alteração é apenas uma modificação química, uma vez que as amostras não sofreram qualquer tratamento térmico. A ausência de tratamento térmico também se reflete de forma significativa na microestrutura da figura 46 c) onde são visíveis fases intermetálicas.



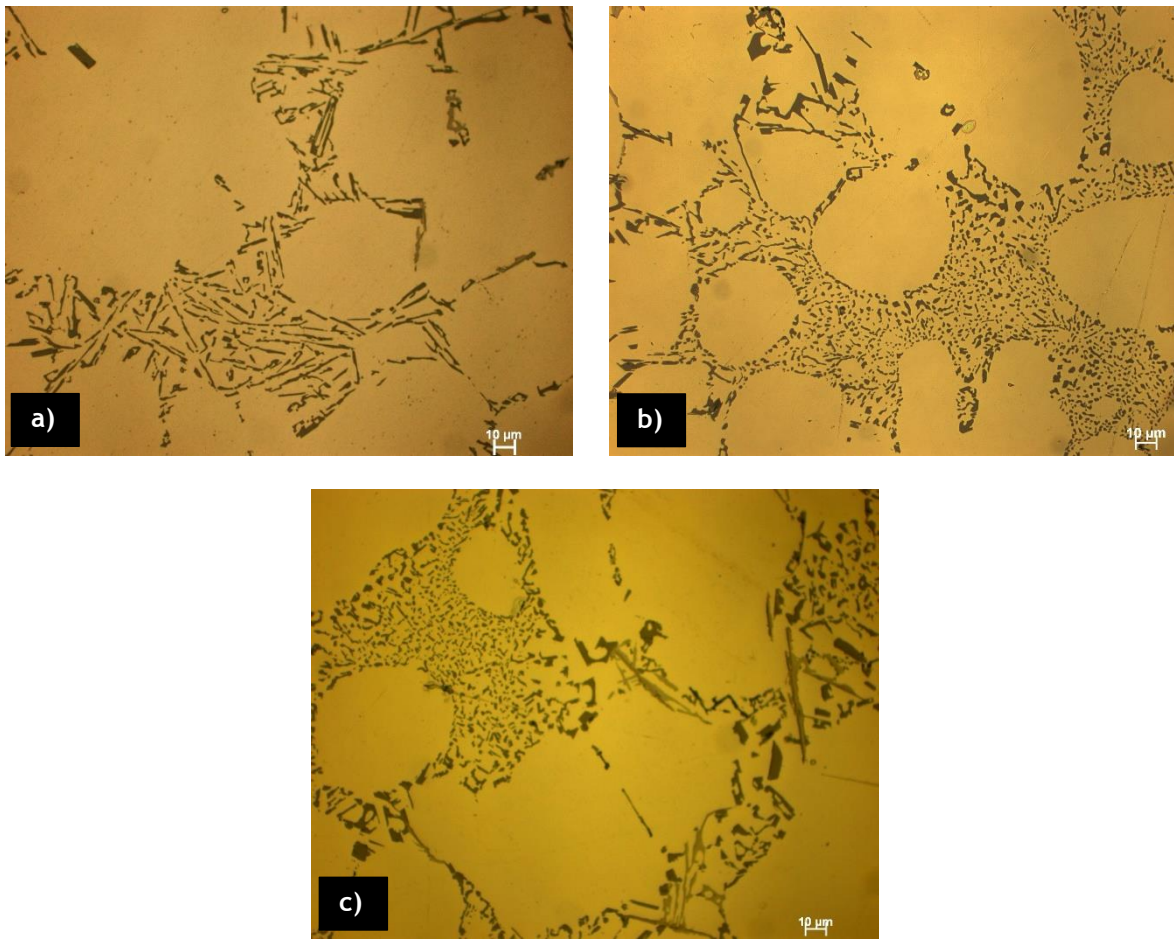
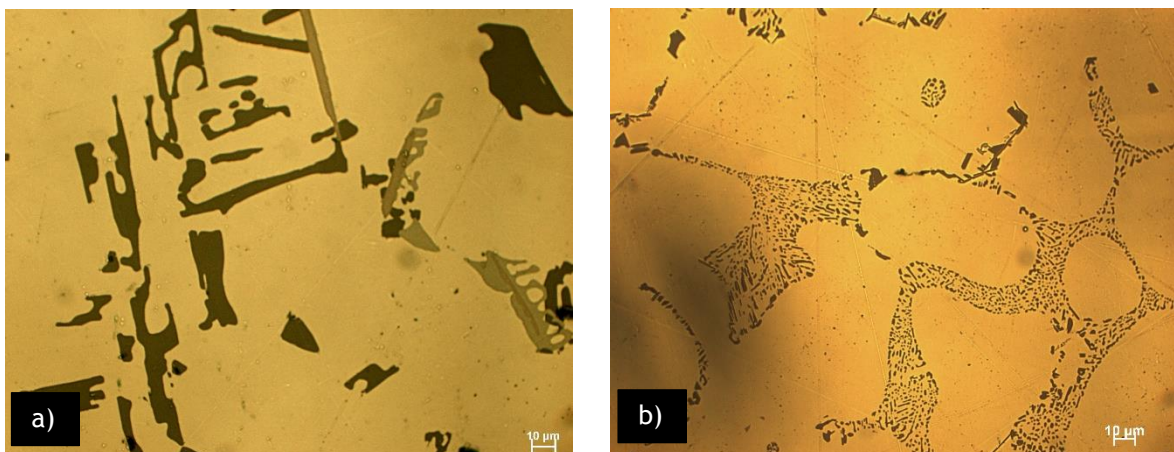


Figura 46- Exemplos da microestrutura dos provetes vazados à parte para os dois processos sem T6; a) Bruto de vazamento; b) Processo 1 com 0,014% de Sr; c) Processo 2 com 0,016% de Sr.

A figura 47 expõe as microestruturas referentes aos provetes obtidos das peças vazados a partir do mesmo forno que os provetes vazados à parte. Com o teor residual de 0,014% de Sr (figura 47 b) verificam-se alterações morfológicas muito significativas pode-se afirmar que a amostra está completamente modificada. O mesmo não se visualiza na amostra com 0,016% (figura 47 c) de tero residual de Sr que exibe uma microestrutura mais grosseira.





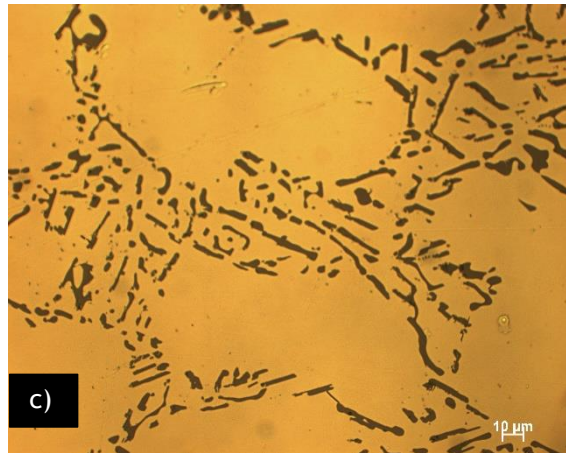


Figura 47- Exemplos da microestrutura dos provetes retirados das peças para os dois processos com T6 implementado na FIRMAGO (solubilizado a 510°C por 10 horas e envelhecidas a 155°C por 10 horas); a) Bruto de vazamento; b) Processo 1 com 0,014% de Sr; c) Processo 2 com 0,016% de Sr.

Com a análise das figuras 46 e 47 percebe-se a diferença expressiva entre a microestrutura de provetes retirados de uma peça e de provetes vazados à parte. O que traduz a dificuldade em avaliar resultados de um vazamento e especular um possível comportamento em serviço de uma determinada peça com base na análise de provetes vazados à parte, uma vez que as propriedades mecânicas dependem da microestrutura.

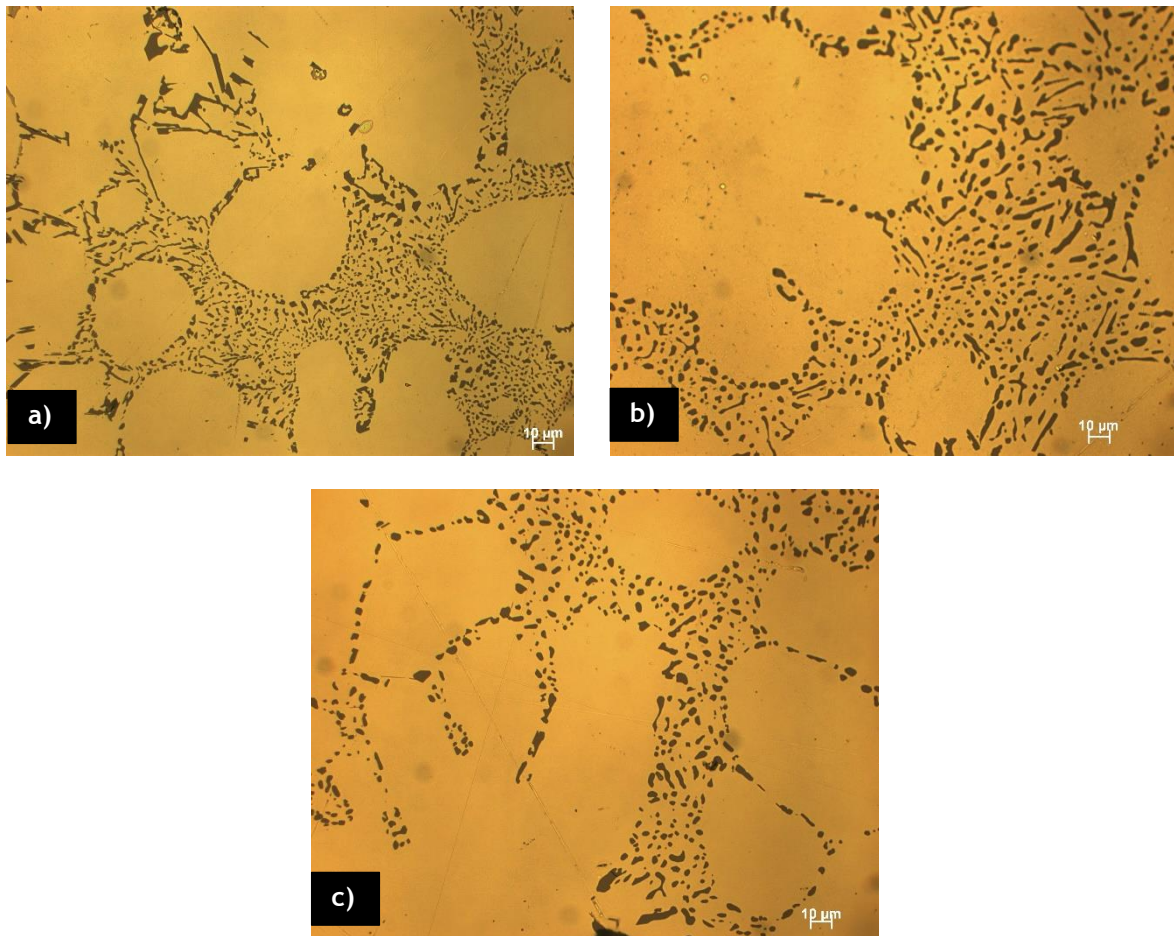
Com a comparação dos dois processos, ou seja, comparando as microestruturas do processo adotado na FIRMAGO (desgaseificação após adição de tiboral), onde são exemplos as microestruturas em bruto de fundição e do processo 1, com as microestruturas do processo 2 (desgaseificação antes de adição de tiboral) não foram notadas diferenças significativas no tamanho de grão  $\alpha$ . O que leva a acreditar que não ocorre o desvanecimento da liga-mãe Al-Ti-B para períodos inferiores ou iguais a 25 minutos, uma vez que foi o tempo decorrido (no processo 1) após adição do tiboral 6.

#### 4.3.2 Influência do estrôncio na resposta ao tratamento térmico

Uma vez estudado o efeito tratamento térmico T6 (secção 4.2) na microestrutura procedeu-se ao estudo do efeito desse mesmo tratamento na presença de estrôncio.

A figura 48 mostra o efeito do tratamento térmico, de longa e curta duração, na microestrutura em amostras com 0,014% de Sr. Embora a amostra sem tratamento térmico (figura 48 a) apresente, como referido em cima, uma estrutura muito fina, com o tratamento térmico verifica-se uma uniformidade dessa estrutura, o que não acontece para as amostras em bruto de vazamento, que são mais heterogêneas. Prolongar o tratamento térmico de solubilização até 10 horas com uma temperatura mais baixa (figura 48 b) não tem uma

influência significativa na morfologia das partículas eutéticas em comparação com um tratamento mais curto (4 horas) a uma temperatura cerca de 30°C superior (figura 48 c).



**Figura 48-** Exemplos da microestrutura dos provetes vazados à parte para o processo 1 com 0,014% de Sr; a) Bruto de vazamento; b) Com T6 longa duração (solubilizado a 510°C por 10 horas e envelhecidas a 155°C por 10 horas); c) Com T6 curta duração (solubilizado a 540°C por 4 horas e envelhecidas a 160°C por 6 horas).

A figura 49 exhibe o efeito do tratamento térmico na presença de 0,016% de Sr na liga. Como acontece nas microestruturas expostas na figura 48, a microestrutura sem T6 (figura 49 a) apresenta zonas muito modificadas, mas também partículas aciculares, sem indícios de arredondamento nos vértices (indicador de modificação das partículas). Tal heterogeneidade não se verifica nas amostras tratadas termicamente que, embora apresentem partículas aciculares, as mesmas estão arredondadas nos vértices como se constata nas figuras 49 b) e c).

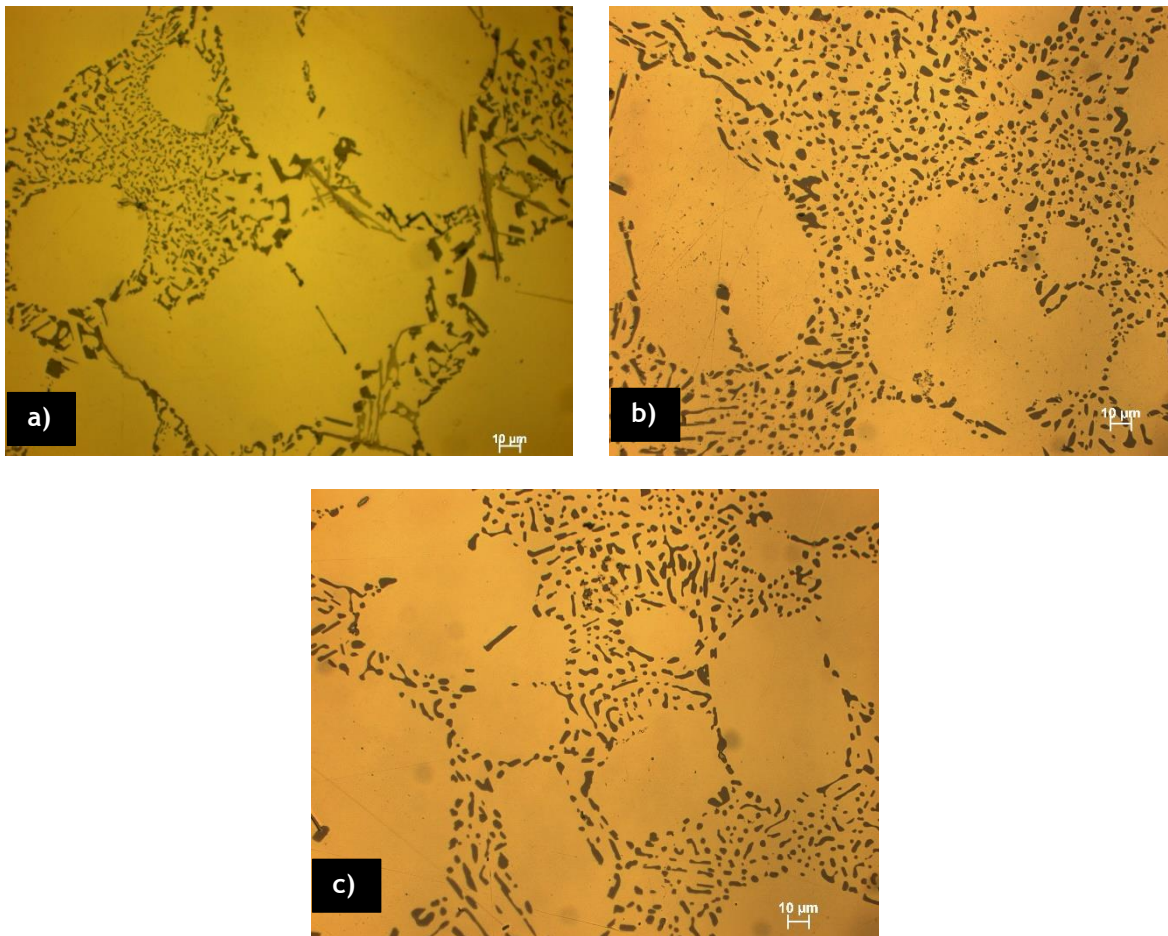


Figura 49- Exemplos da microestrutura dos provetes vazados à parte para o processo 2 com 0,016% de Sr; a) Bruto de vazamento; b) Com T6 longa duração (solubilizado a 510°C por 10 horas e envelhecidas a 155°C por 10 horas); c) Com T6 curta duração (solubilizado a 540°C por 4 horas e envelhecidas a 160°C por 6 horas).

#### 4.3.3 Influência do estrôncio nas propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração das amostras em bruto de vazamento e com tratamento térmico de longa e curta duração, para amostras com 0,014 e 0,016% de Sr, estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8- Propriedades mecânicas das amostras com estrôncio para os dois processos nos provetes vazados à parte.

Sem T6			
Processo	A %	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)
Bruto de fundição	3.1	144	109
1 (0,014%Sr)	2.8	147	108
2 (0,016% Sr)	3.3	140	101
Com T6 curta duração			
Bruto de fundição	1.2	280	273



1 (0,014%Sr)	1.3	256	229
2 (0,016% Sr)	2.1	271	257
<b>Com T6 longa duração</b>			
1 (0,014%Sr)	1.9	255	231
2 (0,016% Sr)	0.3	234	208
<b>Norma NP EN 1706</b>			
<b>Com T6</b>	<b>2</b>	<b>230</b>	<b>192</b>

Com a análise das propriedades mecânicas percebe-se que a forte modificação das partículas de silício constada através da análise microestrutural não se refletiu no alongamento, que é a propriedade mecânica onde a modificação tem mais impacto. Estes baixos valores podem estar associados à micro porosidade verificada nas amostras. Contudo, esta micro porosidade não foi só detetada nas amostras com estrôncio. Amostras em bruto de vazamento revelaram também a presença de porosidade, como são exemplo as microestruturas presentes na figura 50.

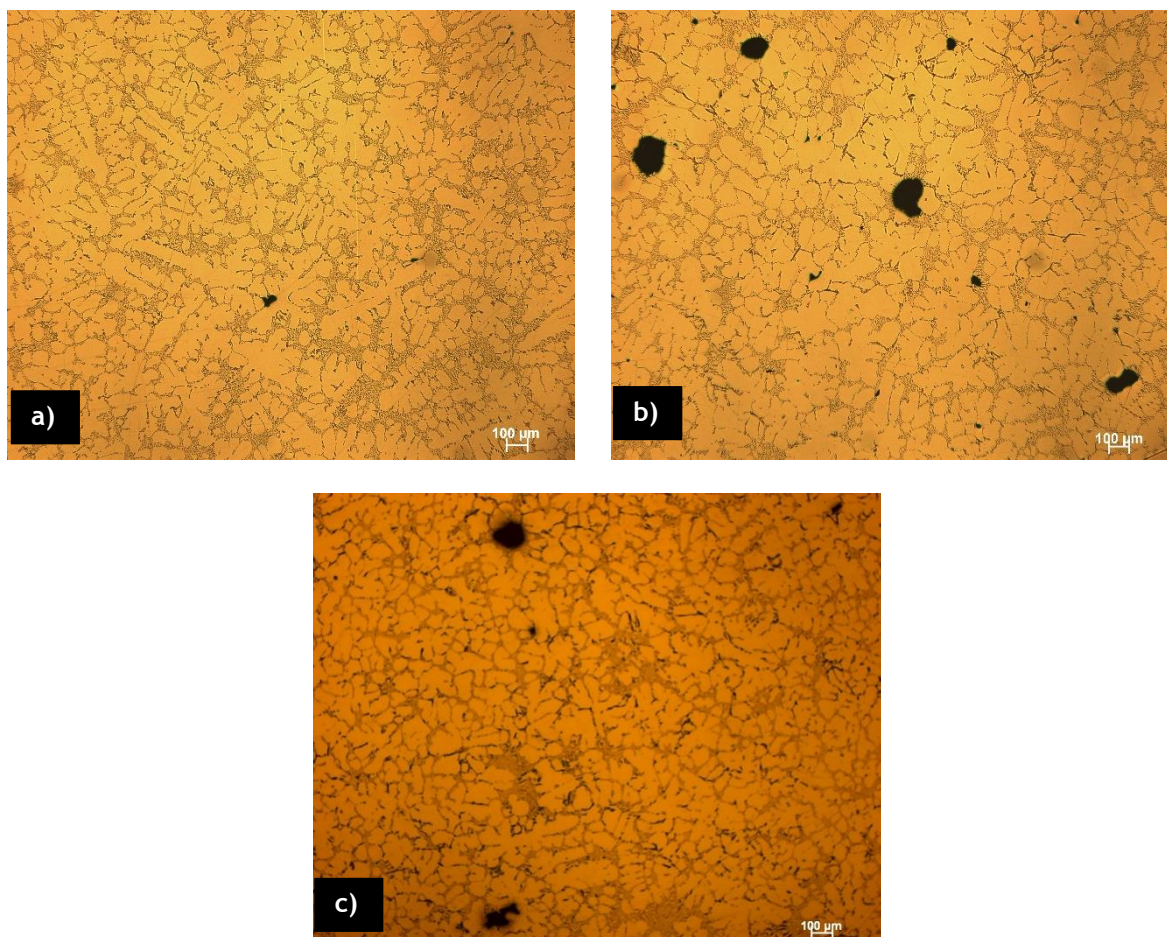


Figura 50- Exemplo da microestrutura das amostras sem tratamento térmico; a) sem estrôncio; b) com 0,014% Sr; c) com 0,016% Sr.

Com vista a quantificar a porosidade, procedeu-se à análise de imagem para quantificação de poros. Os resultados são apresentados na tabela 9.

Tabela 9- Quantidade e tamanho de poros presentes nas amostras sem tratamento térmico com e sem estrôncio.

Processo	Nº de poros por mm <sup>2</sup>	Área média dos poros (µm <sup>2</sup> )
Bruto fundição	199	79
1 (0,014% de Sr)	38	305
2 (0,016% de Sr)	633	58

Confrontados os resultados da amostra sem estrôncio e com 0,016% de Sr, em que a desgaseificação ocorreu antes da adição da liga-mãe, pode-se perceber que a porosidade aumentou com a presença de estrôncio, contudo o seu tamanho ostentou uma ligeiro diminuição. No processo 1, o número de poros por milímetro quadrado é menor do que no processo 2 e nas amostras sem Sr, no entanto a área média é superior. Esta atenuação da porosidade do processo 1 para o processo 2 pode estar relacionada com a desgaseificação de 5 minutos após a adição da liga-mãe, que para além de homogeneizar o banho após adição, permite uma redução da micro porosidade como se constata na tabela 9.

A influência do estrôncio na micro e macro porosidade tem sido alvo de vários estudos com resultados diferenciados. Porém, a teoria dominante é que a presença de estrôncio nas ligas de Al-Si promove uma diminuição da macro porosidade, mas aumenta a micro porosidade. Um estudo [30] recente neste âmbito mostrou que a adição de estrôncio na gama de 0-170 ppm pode efetivamente aumentar a fração sólida da coerência dendrítica e com isso reduzir os defeitos da macro contração nos pontos quentes.

Em relação à formação da micro porosidade ainda existe muita controvérsia entre os investigadores. Um estudo [46] sobre a influência dos óxidos na formação de porosidade em ligas de Al-Si tratadas com Sr conclui que os poros observados nas ligas modificadas com Sr são frequentemente associados com o óxido de estrôncio ( $\text{Al}_{2,3}\text{SrO}_{3,3}$  ou  $\text{Al}_2\text{SrO}_3$ ) presente no banho, devido à elevada afinidade do estrôncio com o oxigénio, e de difícil remoção durante a desgaseificação. Conclui ainda que os óxidos de estrôncio atuam como locais favoráveis à precipitação da fase intermetálica  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ , fase que degrada as propriedades mecânicas.

Uma investigação [47] no mesmo campo de ação conclui que a porosidade pode estar associada, também, a uma alteração no modo de solidificação do eutético.



## 5 CONCLUSÃO

---

Recordando que o principal objetivo da presente dissertação foi avaliar o efeito da modificação do Si eutético e as variações do tratamento térmico T6, apontam-se as seguintes conclusões mais importantes:

1. A liga em bruto de vazamento apresenta uma microestrutura constituída por dendrites de solução sólida de alumínio separadas por silício eutético e apresenta 2 tipos de fases intermetálicas (ricas em magnésio e ricas em ferro);
2. Com o tratamento térmico de solubilização ocorre a globulização e coalescimento das partículas de silício;
3. Ao fim de 4 horas a 540°C o recozimento de solubilização está concluído do ponto de vista microestrutural e de microanálise por raio-x;
4. Ao fim de 6 horas a 160°C o tratamento de envelhecimento artificial apresenta o melhor conjunto de propriedades mecânicas, equilibrado e acima do mínimo referido pela norma; 2,5% de alongamento, 239 MPa de tensão limite de proporcionalidade a 0,2% e 280 de tensão de rotura;
5. O rendimento do estrôncio no forno foi de 86,7% e 96,4% para o processo 1 e 2 respetivamente;
6. A adição de estrôncio ao banho aumenta a micro porosidade nos materiais vazados, prejudicando o alongamento que regista valores muito baixos.
7. Uma desgaseificação de 5 minutos após adição da liga-mãe permite anular a porosidade causada pela adição de estrôncio. Assiste-se a uma diminuição significativa da quantidade de poros por milímetro quadrado, sendo que estes apresentam dimensões maiores. A justificação para tal prende-se com o facto de a desgaseificação eliminar o hidrogénio cuja solubilidade foi aumentada com a adição de estrôncio, permanecendo os poros de maiores dimensões.
8. Com um teor residual de 0,014% de estrôncio a estrutura revela-se completamente modificada;
9. Com o tratamento térmico de curta duração (solubilização a 540°C por 4 horas e envelhecimento a 160°C por 6 horas) há uma uniformidade da morfologia das partículas de silício ao longo de toda a amostra, enquanto que a ausência do mesmo provoca uma microestrutura mais heterogénea com oscilações entre zonas intensamente modificadas e zonas aciculares;
10. O tratamento térmico de longa duração provoca o mesmo efeito que o de curta duração pelo que se depreende que prolongar o tratamento térmico por 20 horas

(solubilização e envelhecimento de 10 horas cada) apenas se traduz num **gasto supérfluo de energia e de recursos**.

## **5.1 PERSPETIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Na seguimento do trabalho iniciado na presente dissertação seria interessante, desde logo, fazer um estudo mais detalhado (incluindo uma intensa revisão bibliográfica e um estudo prático) apenas direcionado para adição de estrôncio e a sua influência na porosidade. Podendo-se, deste modo, perceber com clareza a causa e atuar no sentido de a neutralizar da melhor forma.

Posto este estudo, seria interessante e rentável a nível industrial, estudar níveis de adição inferiores aos estudados com o intuito de perceber se a adição de uma quantidade menor permitiria o mesmo grau de modificação. De facto, tal só não foi possível por falta de recursos, sendo este um processo dispendioso, uma vez que necessita da utilização de um forno que é necessário para a produção da empresa que, naturalmente, precisa de cumprir prazos junto do seus clientes, não podendo abdicar da produção.

Em trabalhos futuros teria, também, interesse a realização de um estudo com incidência nos tratamentos térmicos direcionado para a influência da espessura das secções e a vantagem de segregar peças com diferentes secções se daí resultasse uma melhoria das propriedades mecânicas.

Por fim, salienta-se que a realização de mais ensaios/observações em condições de teste semelhantes às do presente estudo permitiria credibilizar os resultados obtidos e algumas conclusões, nomeadamente no que diz respeito à identificação de fases por microanálise por raio-x durante a solubilização.

Em virtude do que foi mencionado, depreende-se que a criação de uma área de investigação e desenvolvimento que tivesse por base alguns dos estudos aqui propostos poderia levar a FIRMAGO a uma melhoria continua. Muito especificamente, a usufruir das excelentes propriedades mecânicas documentadas que advém da adição de estrôncio.



# REFERÊNCIAS

1. *History of aluminium*. FACTS AND INFORMATION ON ALUMINIUM 2007; Available from: <http://www.historyofaluminum.com/>.
2. Totten, G.E. and D.S. MacKenzie, *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*. 2003: Taylor & Francis.
3. Association, E.A. *Structure of the Aluminium Sector in Europe*. 2009; Available from: <http://www.alueurope.eu/consumption-primary-aluminium-consumption-in-world-regions/>.
4. Association, E.A., *Talat: training in aluminium application technologies*. Vol. Environmental Factors. 2000: European aluminium association.
5. de Oliveira, I.L., *Influência das fontes de alumínio secundário na geração de escória: uma análise estatística*. 2009.
6. Fragoso, B., *Improving the characteristics of foundry alloys AlSiCuMg during manufacturing*, in *Engenharia Metalúrgica e de Materiais* 2013, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
7. Kaufman, J.G., E.L. Rooy, and A.F. Society, *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*. 2004: ASM International.
8. Zolotarevsky, V.S., N.A. Belov, and M.V. Glazoff, *Casting Aluminum Alloys*. 2010: Elsevier Science.
9. HYDRO, *Primary Foundry Alloys*, in *Technical Data Sheet AlSi7Mg0.3*.
10. Warmuzek, M., *Aluminum-Silicon Casting Alloys: An Atlas of Microfractographs*. 2004: A S M International.
11. Esgandari, B.A., et al., *Effect of Mg and semi solid processing on microstructure and impression creep properties of A356 alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. **23**(9): p. 2518-2523.
12. Lados, D.A., D. Apelian, and J.K. Donald, *Fatigue crack growth mechanisms at the microstructure scale in Al-Si-Mg cast alloys: Mechanisms in the near-threshold regime*. Acta Materialia, 2006. **54**(6): p. 1475-1486.
13. Gruzleski, J.E., B.M. Closset, and A.F.s. Society, *The treatment of liquid aluminum-silicon alloys*. 1990: American Foundrymen's Society, Inc.
14. Davis, J.R., et al., *Aluminum and Aluminum Alloys*. 1993: ASM International.
15. Gustafsson, G., T. Thorvaldsson, and G. Dunlop, *The influence of Fe and Cr on the microstructure of cast Al-Si-Mg alloys*. Metallurgical Transactions A, 1986. **17**(1): p. 45-52.
16. Kuijpers, N.C.W., et al., *The dependence of the B-AlFeSi to a-Al(FeMn)Si transformation kinetics in Al-Mg-Si alloys on the alloying elements*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **394**(1-2): p. 9-19.
17. Committee, A.S.M.I.H., *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*. ASM International.
18. Society, A.F.s., *Aluminum Casting Technology*. 1986: American Foundrymen's Society.
19. Hegde, S. and K.N. Prabhu, *Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys*. Journal of materials science, 2008. **43**(9): p. 3009-3027.
20. Makhlof, M.M. and H.V. Guthy, *The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography*. Journal of Light Metals, 2001. **1**(4): p. 199-218.
21. Harding, R.A. and J. Campbell, *The Freezing of Castings (TALAT)*, in *European Aluminium Association*. 2010.
22. Dahle, A.K., et al., *Eutectic modification and microstructure development in Al-Si Alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **413-414**(0): p. 243-248.
23. Kori, S.A., B.S. Murty, and M. Chakraborty, *Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with strontium*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **283**(1-2): p. 94-104.
24. Guthy, H.V., *Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Aluminum Silicon Alloys*. 2002, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE
25. Faraji, M. and L. Katgerman, *Distribution of trace elements in a modified and grain refined aluminium-silicon hypoeutectic alloy*. Micron, 2010. **41**(6): p. 554-559.
26. Nafisi, S. and R. Ghomashchi, *Effects of modification during conventional and semi-solid metal processing of A356 Al-Si alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **415**(1-2): p. 273-285.

27. Kori, S.A., B.S. Murty, and M. Chakraborty, *Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **280**(1): p. 58-61.
28. Mohanty, P.S. and J.E. Gruzleski, *Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys*. Acta Materialia, 1996. **44**(9): p. 3749-3760.
29. Nafisi, S. and R. Ghomashchi, *Grain refining of conventional and semi-solid A356 Al-Si alloy*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **174**(1-3): p. 371-383.
30. Cuesta, R., et al., *On the Effect of Strontium Additions over Macro-Shrinkage Porosity*, in World Foundry Congress. 2014: Bilbao.
31. Wu, R., et al., *Theoretical analysis and experimental study of spray degassing method*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **408**(1-2): p. 19-25.
32. Warke, V.S., *Removal of hydrogen and solid particles from molten aluminum alloys in the rotating impeller degasser: mathematical models and computer simulations*. 2003, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE.
33. Sjölander, E. and S. Seifeddine, *The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. **210**(10): p. 1249-1259.
34. Peng, J.-h., et al., *Effect of heat treatment on microstructure and tensile properties of A356 alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011. **21**(9): p. 1950-1956.
35. Tiryakioglu, M., *The effect of solution treatment and artificial aging on the work hardening characteristics of a cast Al-7%Si-0.6%Mg alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **427**(1-2): p. 154-159.
36. Lados, D.A., D. Apelian, and L. Wang, *Solution Treatment Effects on Microstructure and Mechanical Properties of Al-(1 to 13 pct) Si-Mg Cast Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011. **42**(1): p. 171-180.
37. Edwards, G.A., et al., *The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys*. Acta Materialia, 1998. **46**(11): p. 3893-3904.
38. Jacobs, M.H., *Precipitation Hardening. Training in Aluminium Application Technologies (TALAT)*, in European Aluminium Association. 1999.
39. Gupta, A.K., D.J. Lloyd, and S.A. Court, *Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **316**(1-2): p. 11-17.
40. Buha, J., *Interrupted ageing of Al-Mg-Si-Cu alloys*. 2005, University of New South Wales.
41. Tash, M., et al., *Effect of metallurgical parameters on the hardness and microstructural characterization of as-cast and heat-treated 356 and 319 aluminum alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **443**(1): p. 185-201.
42. Rometsch, P.A. and G.B. Schaffer, *An age hardening model for Al-7Si-Mg casting alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2002. **325**(1-2): p. 424-434.
43. ., U.d.Q.a.C., *Effect of Grain Refiner-modifier Interaction on the Performance of A356.2 Alloy*. 2008: Universite du Quebec a Chicoutimi (Canada).
44. Jian, X., T.T. Meek, and Q. Han, *Refinement of eutectic silicon phase of aluminum A356 alloy using high-intensity ultrasonic vibration*. Scripta Materialia, 2006. **54**(5): p. 893-896.
45. Jacobs, M.H., *Precipitation Hardening. Training in Aluminium Application Technologies (TALAT)*. 1999.
46. Liu, L., et al., *Influence of oxides on porosity formation in Sr-treated Al-Si casting alloys*. Journal of materials science, 2003. **38**(6): p. 1255-1267.
47. Dinnis, C., et al., *The influence of strontium on porosity formation in Al-Si alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. **35**(11): p. 3531-3541.

## ANEXOS

---

## Anexo A

### Propriedades mecânicas da liga

Tabela A.1- Propriedades mecânicas da liga A356 tratada com diferentes tipos de modificadores [13].

Modifier	Structure	As-Cast		Heat Treated*		
		UTS (MPa)	E (%)	UTS (MPa)	E (%)	Q (MPa)
None	acicular	180	6.8	304	11.8	465
Sodium	fibrous	195	16.4	292	15.1	469
Strontium	fibrous	196	15.9	301	14.4	475
Antimony	lamellar	201	11.9	293	16.5	475

\*solution treated at 540C (1000F) for 10 hours, quenched, aged 6 hours at 160C (320F)

Tabela A.2- Solubilidade do hidrogénio nas ligas de alumínio a 750 °C [2]

Alloy	Hydrogen solubility (ppm)
Pure aluminum	1.20
Al-7Si-0.3 Mg	0.81
Al-4.5 Cu	0.88
Al-6Si-3.5 Cu	0.67
Al-4Mg-2Si	1.15

Tabela A.3- Propriedades de tração da liga A356, sem tratamento térmico, com T6 (solubilização a 535 °C durante 4 h e envelhecimento a 150 °C durante 15 h), e com tratamento térmico de curta duração (solubilização a 550 °C durante 2 h e envelhecimento a 170 °C durante 2 h [34].

Heat treatment	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%
As-cast	210	—	3.7
ST	247	178	5.6
T6	255	185	7.0

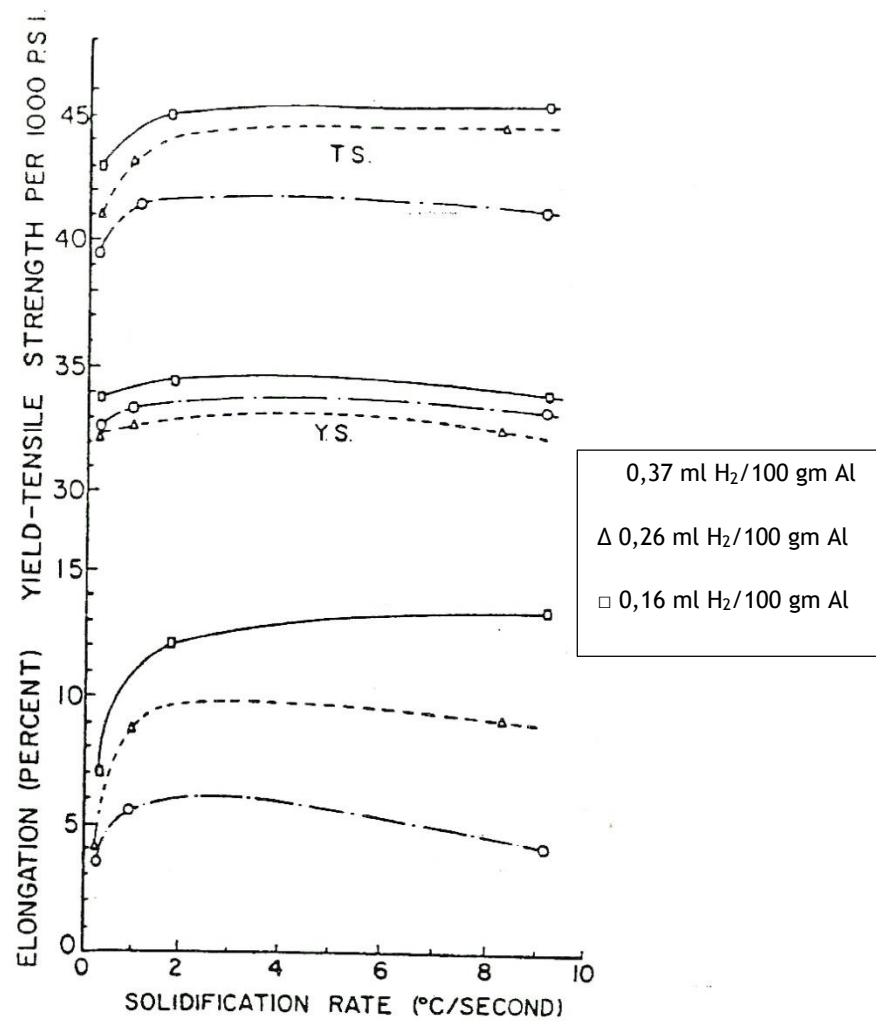


Figura A.1- Variação das propriedades mecânicas com diferentes teores de hidrogénio

## Anexo B

### Complementos do procedimento

#### B.1 Peça estudada

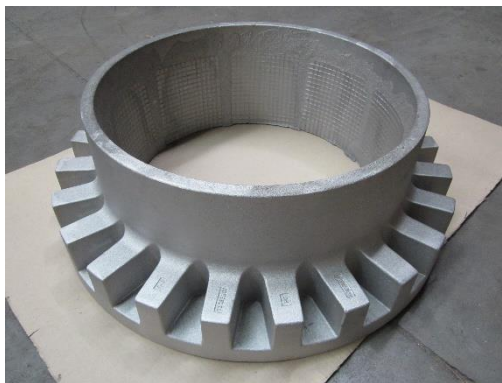


Figura B.1- Fotografia da peça estudada

#### B.2 Cálculo de adição de estrôncio

Tabela B.1- Dados para cálculo da adição de estrôncio

Carga do forno	300 000 g
Teor de estrôncio residual pretendido	0,0015%
Teor de estrôncio na liga-mãe	5%
Rendimento admitido	90%
Peso de cada vareta de liga-mãe	200 g

Tabela B.2- Cálculos para adição de estrôncio

1. Calcular a quantidade de estrôncio necessária para obter um teor residual de 0,015%:  
 $300\,000\text{ g}$  corresponde a 100% da carga  
 $\alpha\text{ g}$  corresponde a 0,0015% da carga  
 $\alpha = (300\,000 * 0,0015)/100 \Leftrightarrow \alpha = 45\text{ g}$
2. Calcular a quantidade de liga-mãe (Al-5%Sr) a adicionar para obter 45 g de estrôncio  
 $B = 45/0,05 \Leftrightarrow B = 900\text{ g}$
3. Admitindo um rendimento de 90%  
 $900\text{ g} + 0,1 * 900\text{ g} = 990\text{ g}$
4. Quantidade de varetas a adicionar ao forno  
 $990/200 = 4,95 \approx 5\text{ varetas}$

# Anexo C

## Resultados da análise da composição química por espectrometria de emissão de fluorescência de raios-x


Active sample:		As																			
Intensity Scale:		0.9682		 Compton ratio:		47.170 %															
Formula	Z	Status	Line 1	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Line 2	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Line 3	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Concentr...
Al	13	XRF 1	Al ...	171.9	90.29	0.2...	15...	1...	Al KB1-HR-Tr/EI	1.325	78.6	2.92 %	0.6...	1...							90.29 %
Si	14	XRF 1	Si ...	4.944	8.96	1.47 %		2...	Si KB1-HR-Tr/EI	0.1458	10.0	8.55 %		2...							8.96 %
Mg	12	XRF 1	Mg ...	1.102	0.298	5.78 %	19...	8...													0.30 %
Fe	26	XRF 1	Fe ...	1.402	0.160	2.95 %	18...	6...	Fe KB1-HR-Tr	0.3042	0.18	7.95 %	10...	8...	Fe ...	0.0...		17...	64...	2...	0.16 %
Ti	22	XRF 1	Ti ...	0.3342	0.143	5.65 %		2...	Ti KB1-HR-Tr	0.0...	0.23	12.9 %	16...	2...							0.14 %
Cl	17	XRF 1	Cl ...	0.0...	0.066	14.1 %		5...													0.07 %
S	16	XRF 1	S ...	0.0...	0.023	18.6 %		3...													0.02 %
Ca	20	XRF 1	Ca ...	0.0...	0.022	23.0 %	43...	1...	Ca KB1-HR-Tr	0.0...	0.001	52...	34...	1...							0.02 %
Zn	30	XRF 1	Zn ...	0.4214	0.016	7.37 %	9.8...	1...	Zn KB1-HR-Tr	0.0...	0.004	316 %	60...	2...	Zn ...	0.0...	0.048	58.0 %	32...	5...	0.02 %
Ga	31	XRF 1	Ga ...	0.4180	0.014	7.73 %	8.9...	1...	Ga KB1-HR-Tr					2...	Ga...	0.0...	0.007	790 %	25...	6...	0.01 %
Ni	28	XRF 1	Ni ...	0.1146	0.007	17.8 %	12...	9...	Ni KB1-HR-Tr	0.0...	0.006	300 %	78...	1...	Ni ...	0.0...	0.076	188 %	64...	3...	73 PPM

Figura C.1- Resultados da análise por XRF na amostra em bruto de fundição.


Active sample:			T1 FEUP																		
Intensity Scale:			0.9369				Compton ratio: 49.795 %														
Formula	Z	Status	Line 1	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Line 2	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Line 3	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Concentr. ...
Al	13	XRF 1	Al ...	178.8	90.71	0.2...	16...	1...	Al KB1-HR-Tr/EI	1.518	86.6	2.71 %	0.6...	1...							90.71 %
Si	14	XRF 1	Si ...	4.922	8.63	1.47 %		2...	Si KB1-HR-Tr/EI	0.1262	8.4	9.19 %		2...							8.63 %
Mg	12	XRF 1	Mg ...	1.176	0.307	5.48 %	19...	9...													0.31 %
Ti	22	XRF 1	Ti ...	0.3688	0.149	5.60 %	24...	2...	Ti KB1-HR-Tr	0.0...	0.12	44.1 %	17...	2...							0.15 %
Fe	26	XRF 1	Fe ...	1.127	0.125	3.34 %	19...	6...	Fe KB1-HR-Tr	0.2139	0.12	10.6 %	11...	8...	Fe ...	0.0...			68...	2...	0.12 %
Cl	17	XRF 1	Cl ...	0.0...	0.018	26.6 %		5...													0.02 %
Sr	38	XRF 1	Sr ...	1.685	0.0144	3.70 %	4.8...	0...	Sr KB1-HR-Tr	0.3943	0.011	13.0 %	21...	0...	Sr ...	0.0...	-0.001	127 %		2...	0.01 %
Zn	30	XRF 1	Zn ...	0.2462	0.009	11.3 %	9.7...	1...	Zn KB1-HR-Tr	0.0...	0.011	119 %	58...	2...	Zn ...	0.0...	0.003	693 %	30...	5...	92 PPM
Ni	28	XRF 1	Ni ...	0.1229	0.008	17.1 %	12...	9...	Ni KB1-HR-Tr	0.0...	0.004	413 %	78...	1...	Ni ...	0.0...	0.012	10...	65...	3...	76 PPM
V	23	XRF 1	V ...	0.0...	0.008	25.6 %	20...	3...													75 PPM
Ga	31	XRF 1	Ga ...	0.2365	0.007	12.2 %	8.7...	1...	Ga KB1-HR-Tr					2...	Ga...	-0.010			26...	6...	74 PPM
Cu	29	XRF 1	Cu ...	0.1181	0.006	19.6 %	11...	1...	Cu KB1-HR-Tr	0.0...	0.014	108 %	66...	1...	Cu ...	0.0...	0.015	420 %	31...	4...	57 PPM
Zr	40	XRF 1	Zr ...	0.3943	0.001	13.0 %	4.7...	0...	Zr KB1-HR-Tr	0.2073	0.008	71.3 %	28...	1...	Zr ...	0.0...	0.014	137 %		2...	8 PPM


Figura C.2- Resultados da análise por XRF na amostra do processo 1.

Active sample:

T2

Intensity Scale:

0.9422

 Compton ratio:

48.593 %

Formula	Z	Status	Line 1	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Line 2	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Line 3	Net int.	Calc. c. ...	Stat. ...	LLD	An...	Concentr...
Al	13	XRF 1	Al ...	178.5	90.95	0.2...	16...	1...	Al KB1-HR-Tr/EI	1.375	78.9	2.86 %	0.6...	1...							90.95 %
Si	14	XRF 1	Si ...	4.778	8.44	1.49 %		2...	Si KB1-HR-Tr/EI	0.1743	12	7.82 %		2...							8.44 %
Mg	12	XRF 1	Mg ...	1.124	0.294	5.73 %	19...	9...													0.29 %
Ti	22	XRF 1	Ti ...	0.3486	0.145	5.66 %	22...	2...	Ti KB1-HR-Tr	0.0...	0.20	13.4 %	15...	2...							0.15 %
Fe	26	XRF 1	Fe ...	1.106	0.123	3.37 %	18...	6...	Fe KB1-HR-Tr	0.2517	0.15	9.18 %	11...	8...	Fe ...	0.0...		11...	58...	2...	0.12 %
Sr	38	XRF 1	Sr ...	1.737	0.0160	3.43 %	4.8...	0...	Sr KB1-HR-Tr	0.3529	0.012	14.6 %	20...	0...	Sr ...	0.0...	0.049	27.0 %		2...	0.02 %
Ga	31	XRF 1	Ga ...	0.3308	0.010	9.48 %	9.0...	1...	Ga KB1-HR-Tr					2...	Ga...	-0...	-0.017		27...	6...	0.01 %
Zn	30	XRF 1	Zn ...	0.2064	0.008	13.2 %	9.8...	1...	Zn KB1-HR-Tr	0.0...	0.011	127 %	61...	2...	Zn ...	-0...	-0.025		30...	5...	78 PPM

Figura C.3- Resultados da análise por XRF na amostra do processo 2.

# Anexo D

## Resultados das microanálises

### Bruto de vazamento

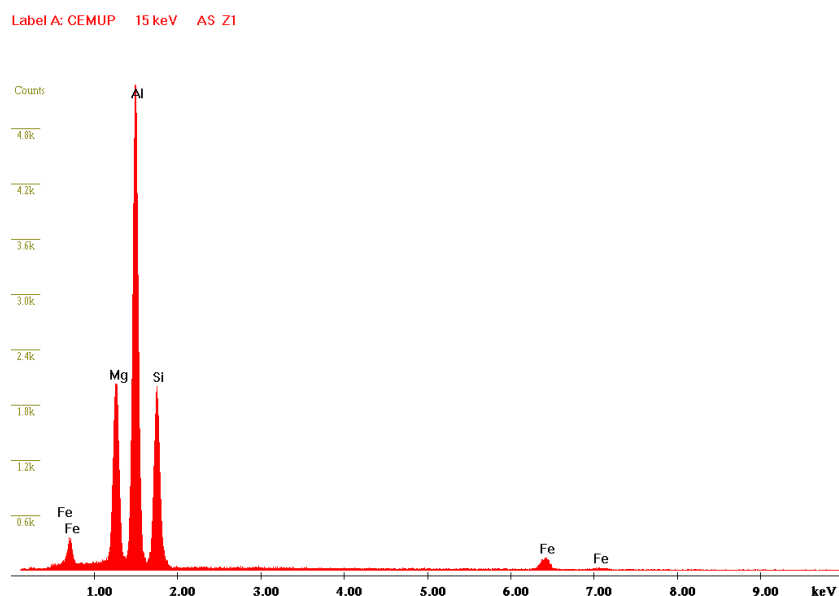


Figura D.1- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra bruto de vazamento, na zona Z1.

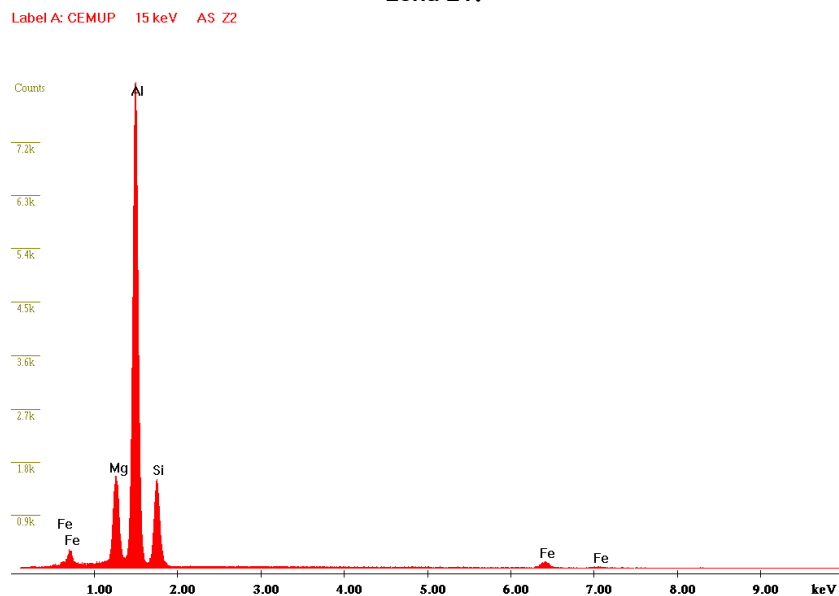


Figura D.2- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra bruto de vazamento, na zona Z2.



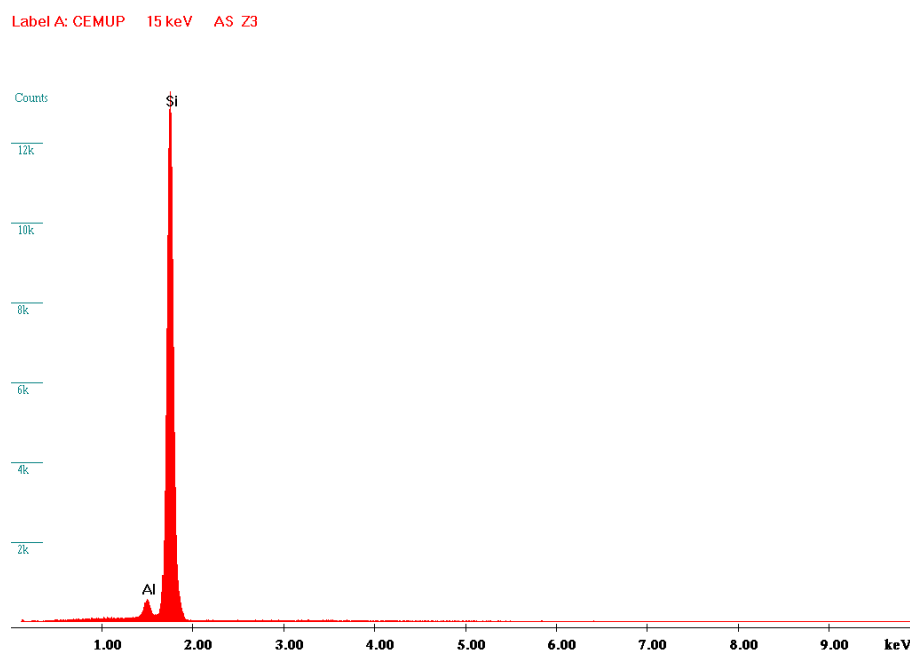


Figura D.3- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra bruto de vazamento, na zona Z3.

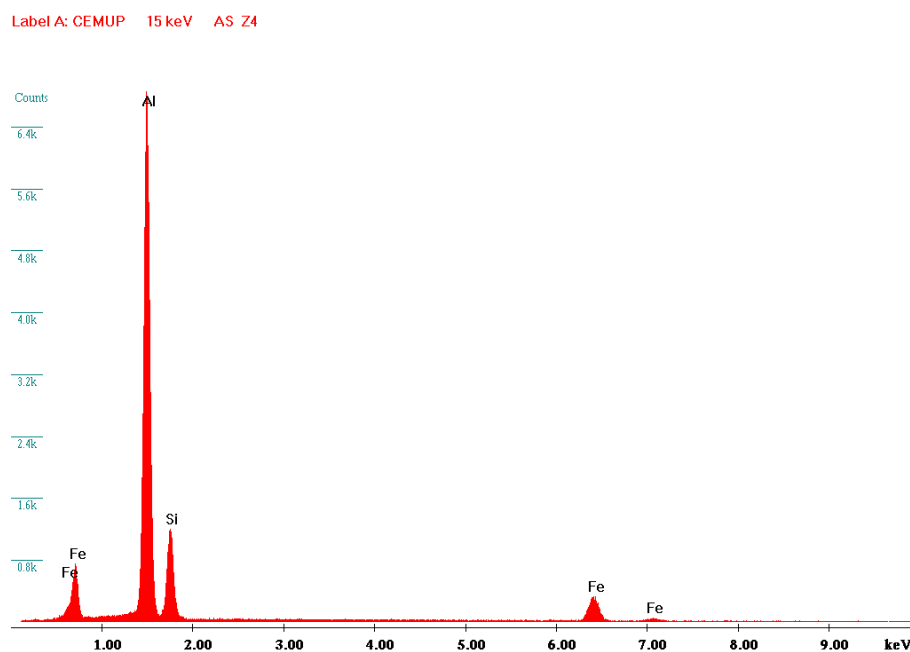


Figura D.4- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra bruto de vazamento, na zona Z4.

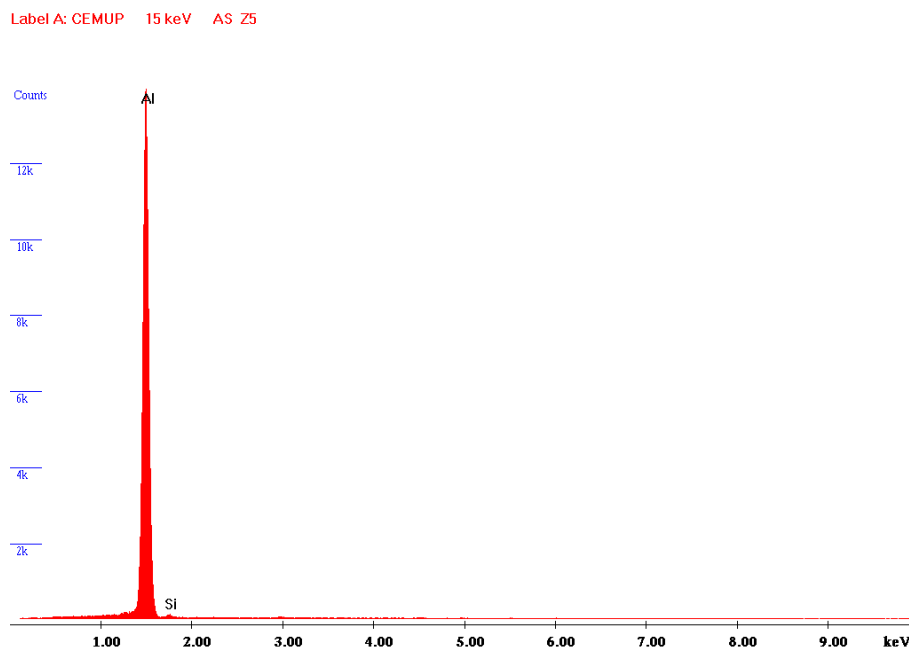


Figura D.5- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra bruto de vazamento, na zona Z5.

### Tratamento térmico de solubilização 520°C durante 4 horas

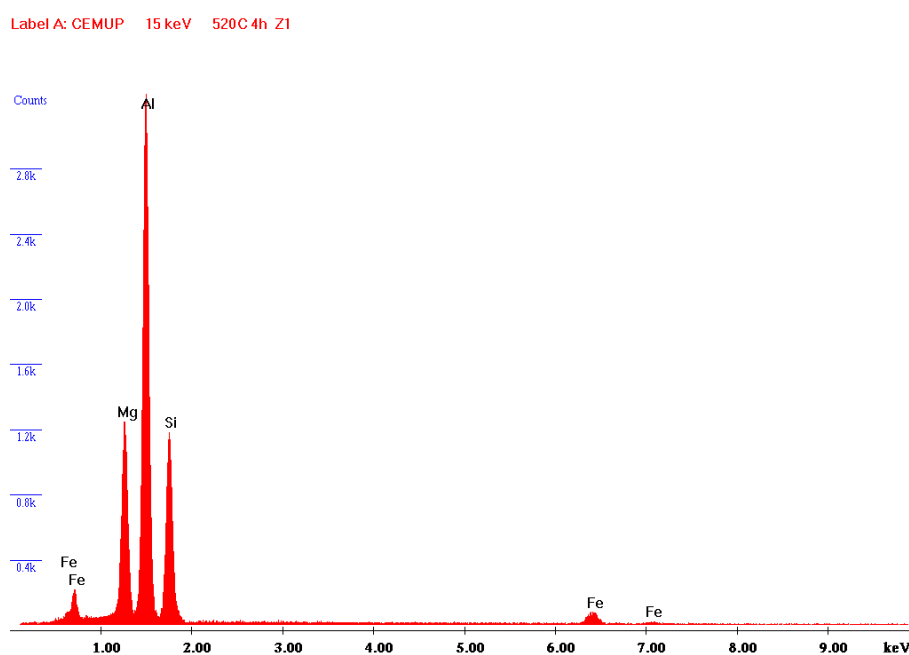
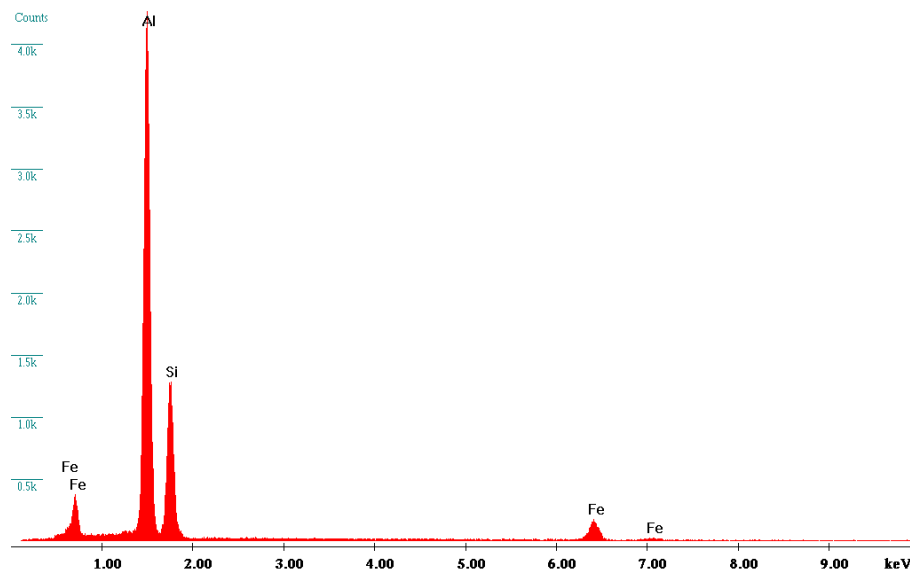


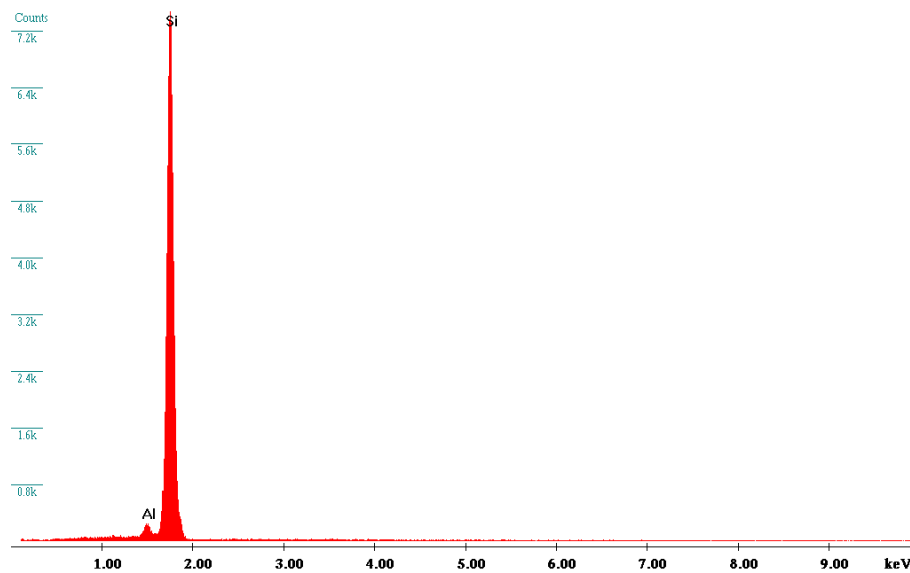
Figura D.6- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas, na zona Z1.

Label A: CEMUP 15 keV 520C 4h Z2



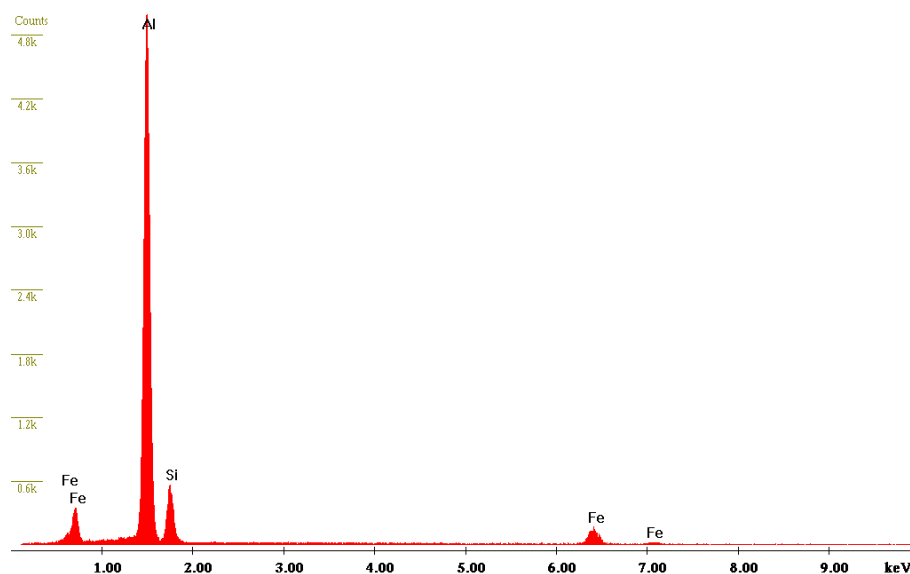
**Figura D.7-** Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas, na zona Z2.

Label A: CEMUP 15 keV 520C 4h Z3



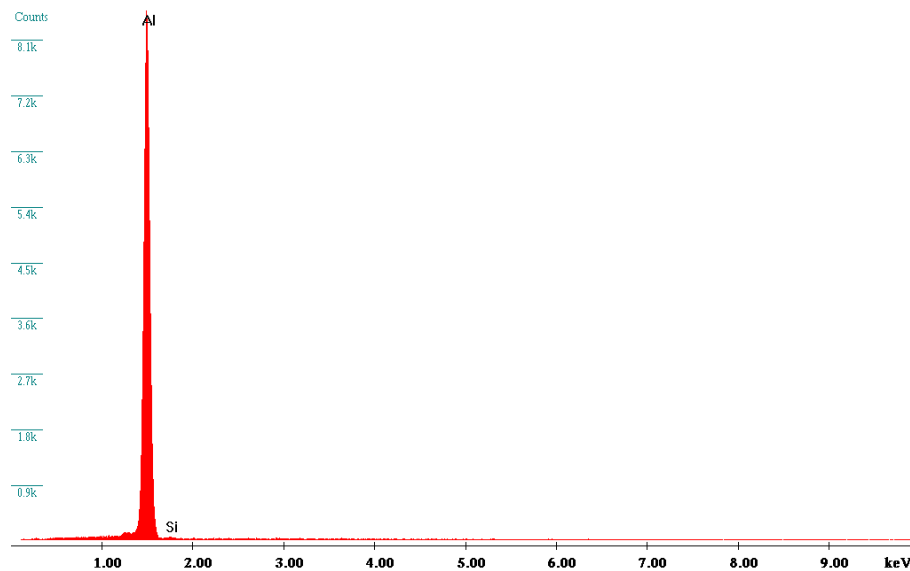
**Figura D.8-** Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas, na zona Z3.

Label A: CEMUP 15 keV 520C 4h Z4



**Figura D.9- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas, na zona Z4.**

Label A: CEMUP 15 keV 520C 4h Z5



**Figura D.10- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas, na zona Z4.**

## Tratamento térmico de solubilização 520°C durante 6 horas

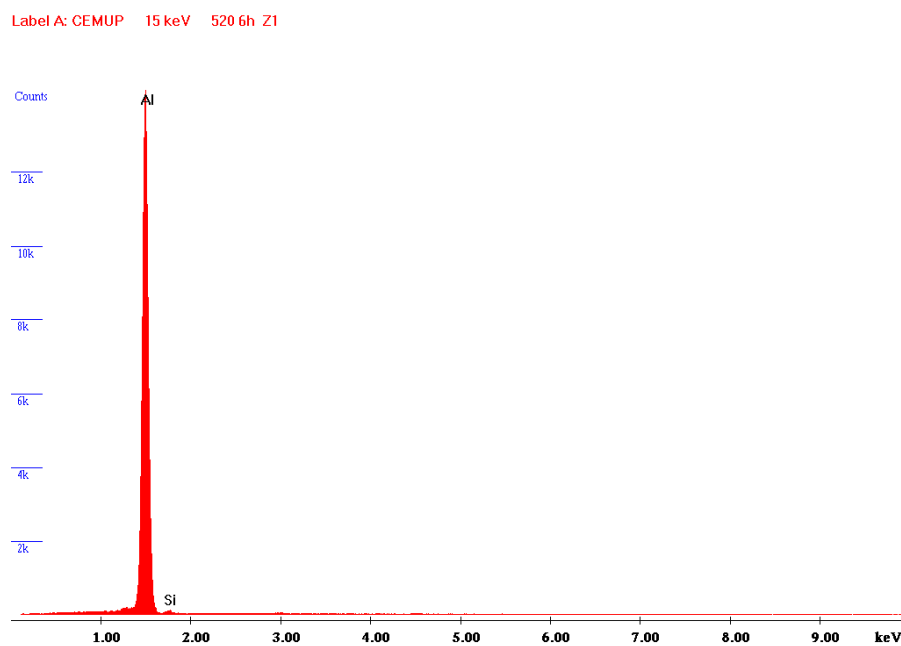


Figura D.11- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas, na zona Z1.

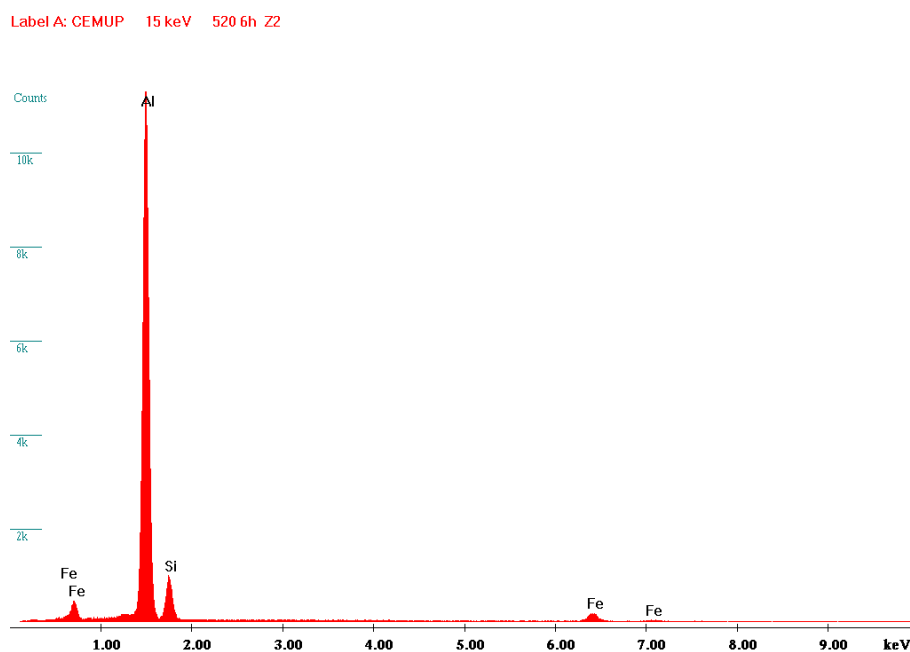


Figura D.12- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 6 horas, na zona Z2.

Label A: CEMUP 15 keV 520 6h Z3

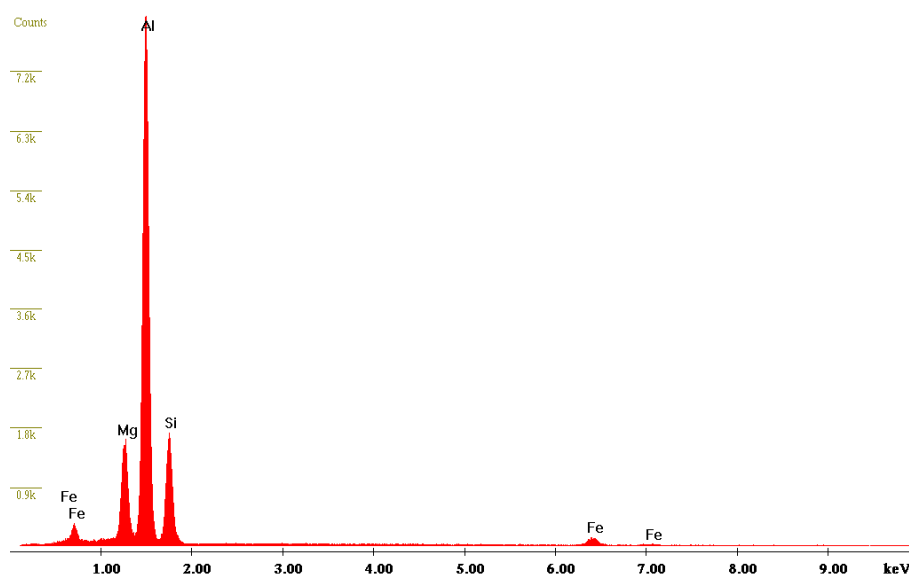


Figura D.13- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 6 horas, na zona Z3.

Label A: CEMUP 15 keV 520 6h Z4

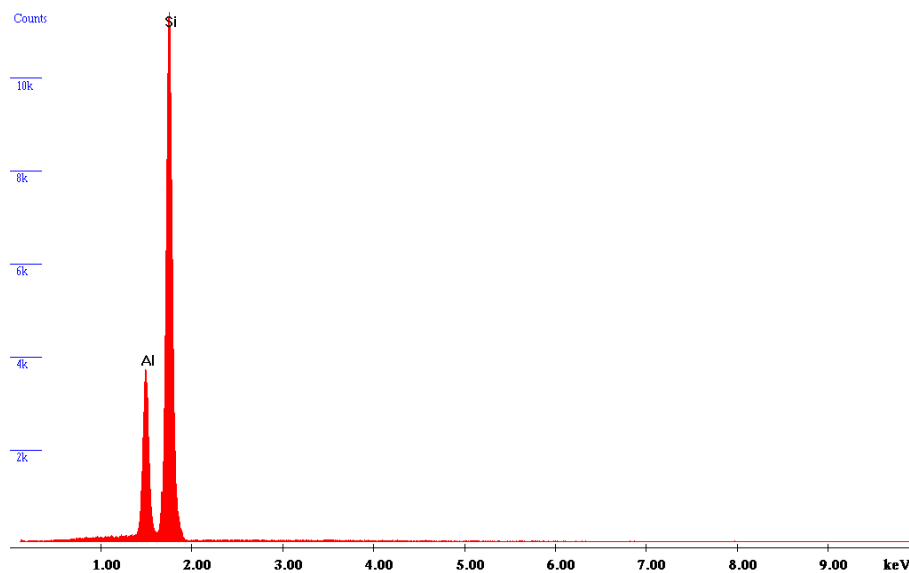


Figura D.14- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 6 horas, na zona Z4.

Tratamento térmico de solubilização 540°C durante 4 horas

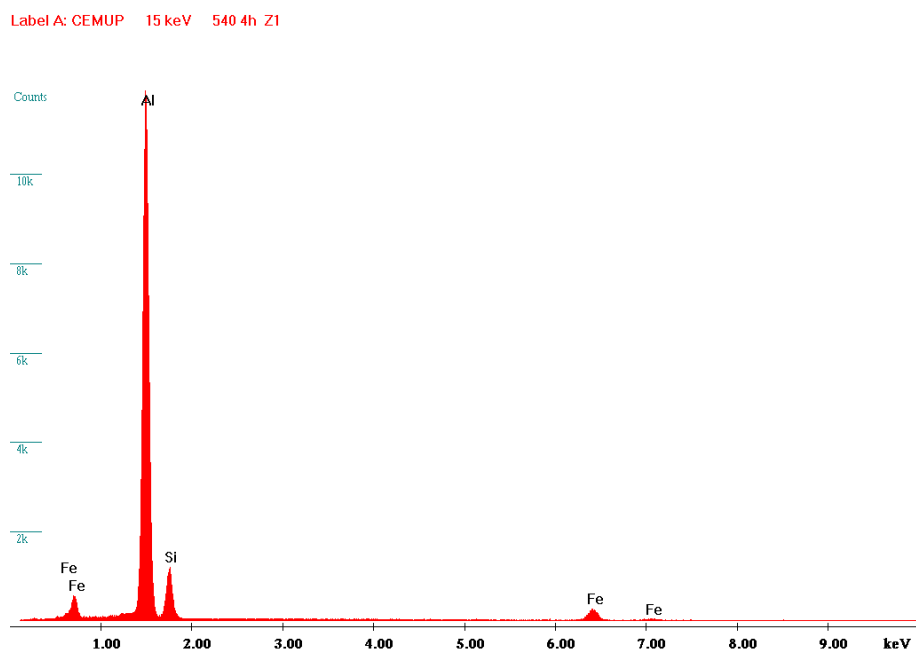


Figura D.15- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 540°C durante 4 horas, na zona Z1.

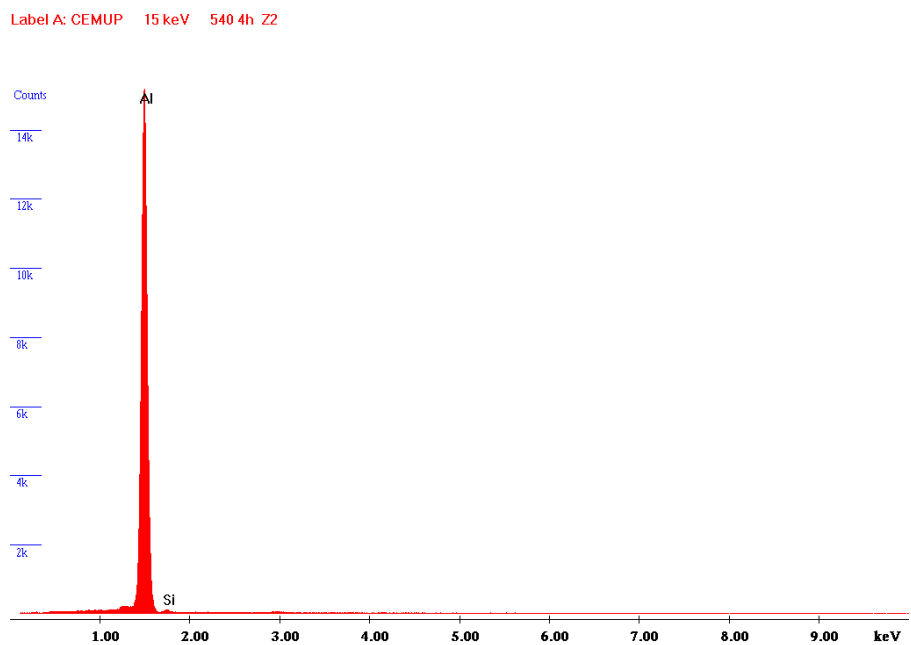


Figura D.16- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 540°C durante 4 horas, na zona Z2.

Label A: CEMUP 15 keV 540 4h Z3

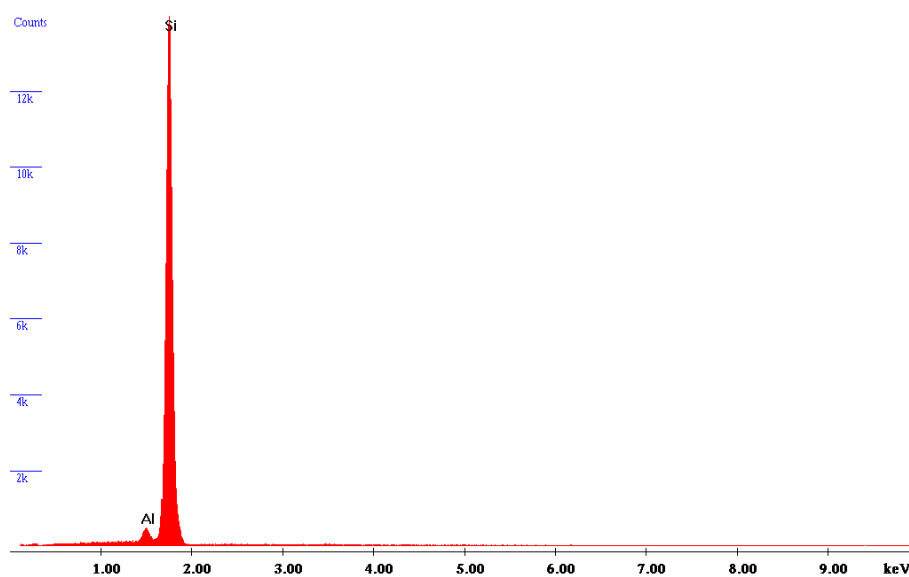


Figura D.17- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 540°C durante 4 horas, na zona Z3.

Label A: CEMUP 15 keV 540 4h Z4

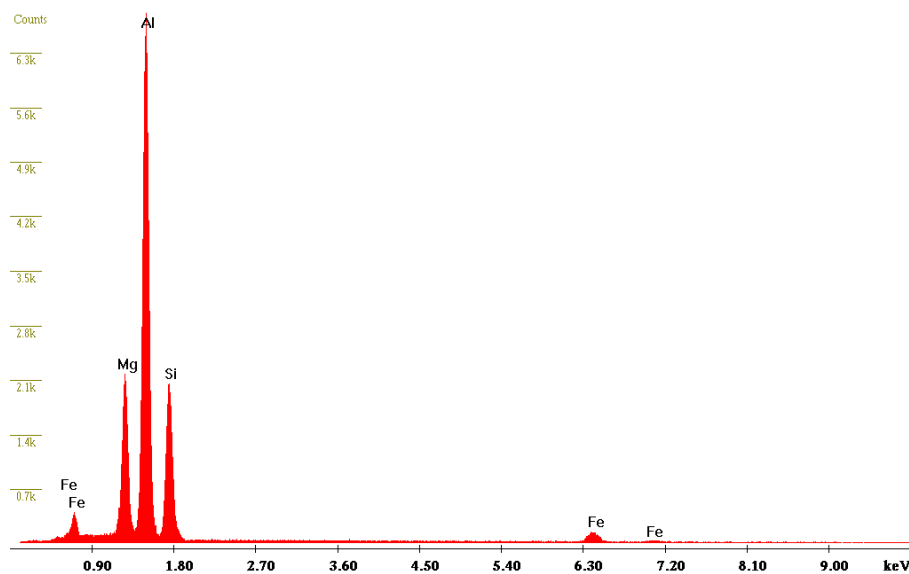


Figura D.18- Espectro resultante da microanálise na matriz metálica da amostra com tratamento de solubilização a 540°C durante 4 horas, na zona Z4.



## Anexo E

---

### Mapas de raio-x

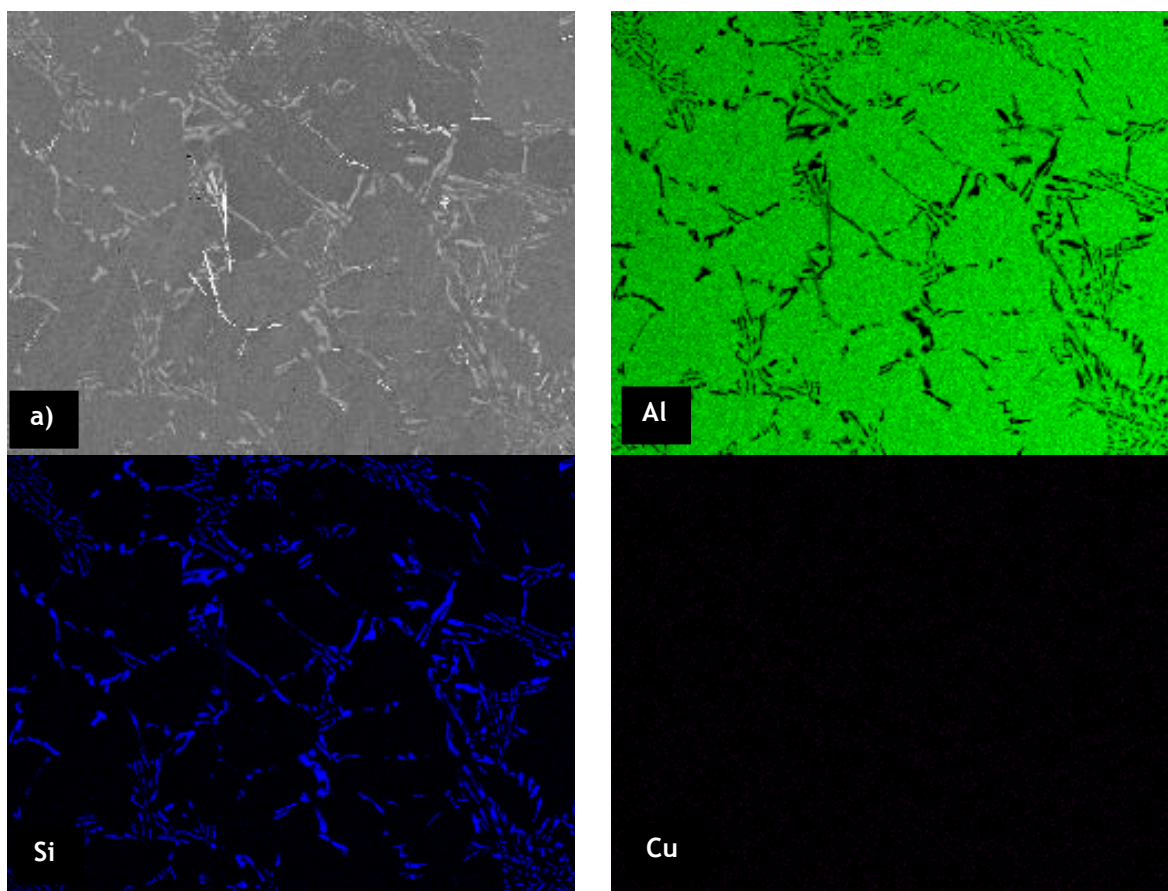
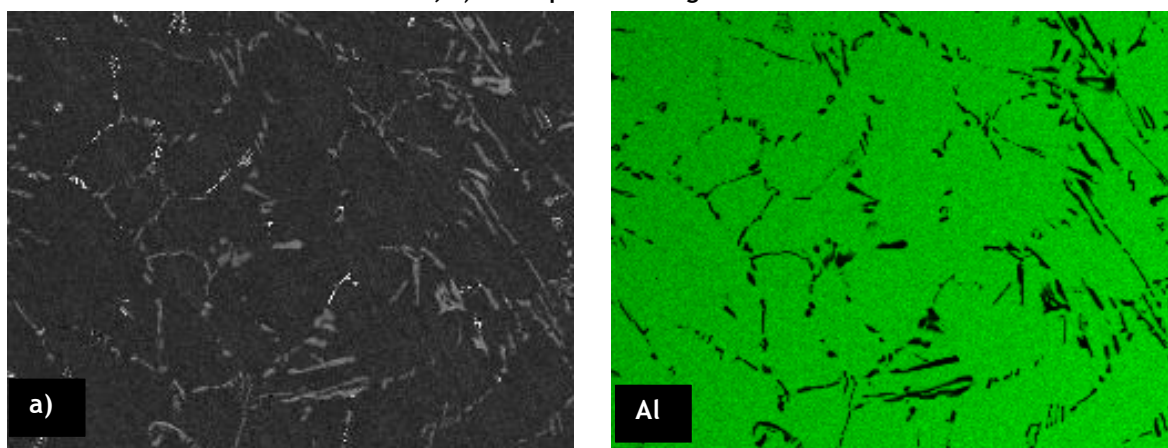


Figura E.1- Exemplos de mapas de raio-x da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 4 horas; a) corresponde à imagem binária.



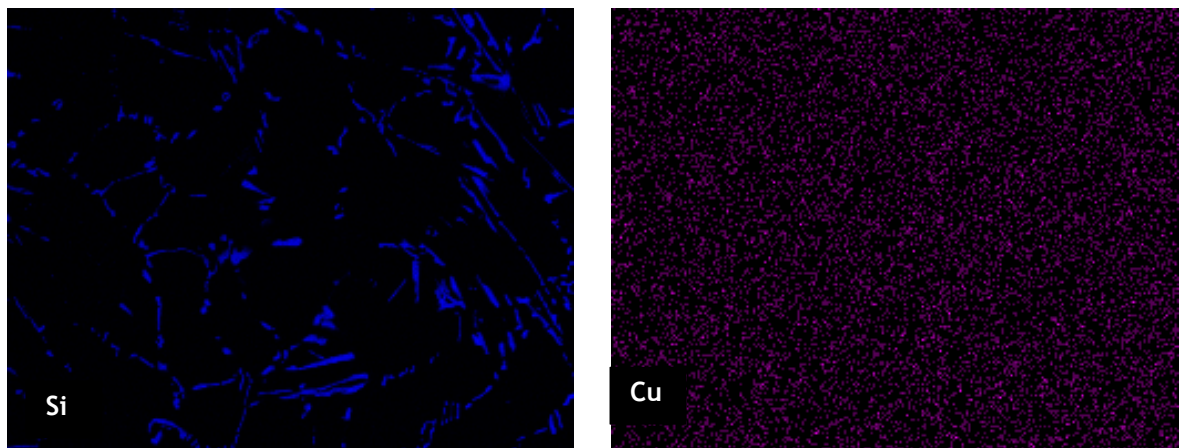


Figura E.2- Exemplos de mapas de raio-x da amostra com tratamento de solubilização a 520°C durante 6 horas; a) corresponde à imagem binária.

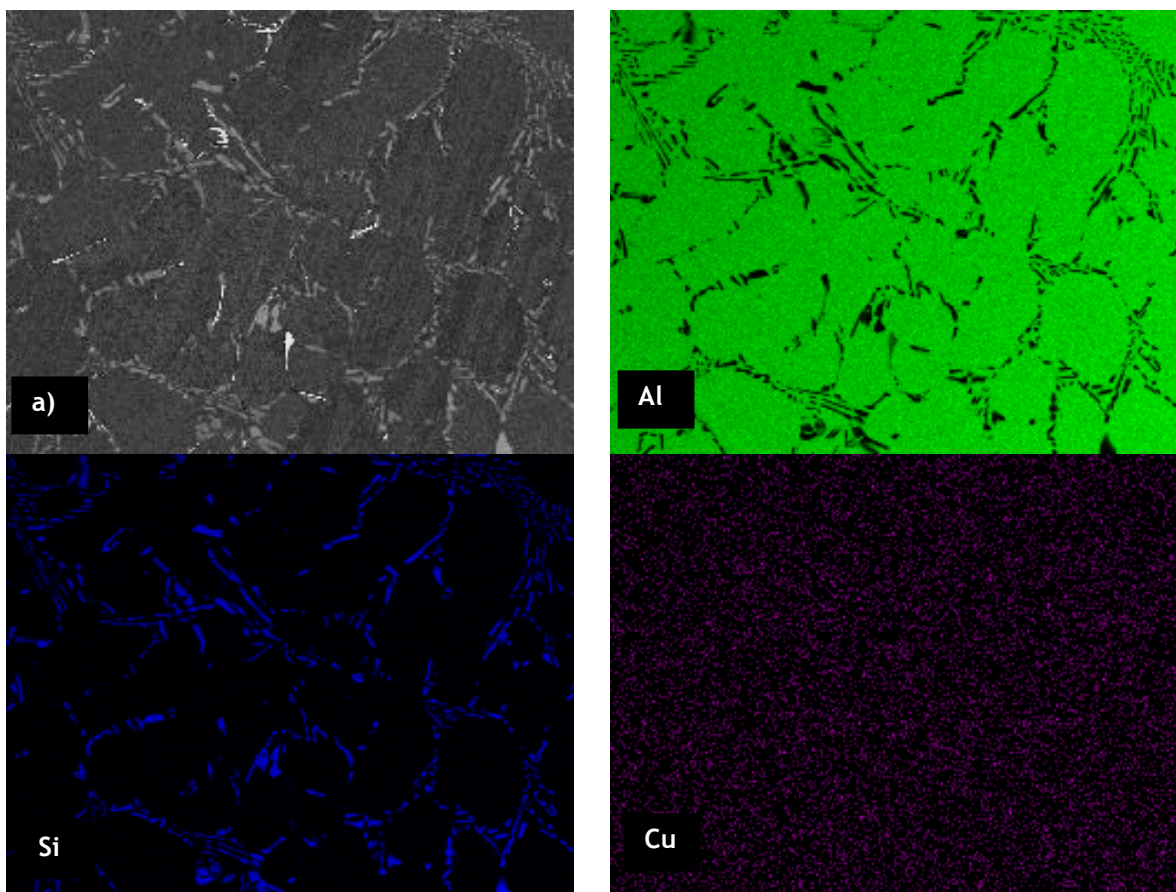


Figura E.3- Exemplos de mapas de raio-x da amostra com tratamento de solubilização a 540°C durante 4 horas; a) corresponde à imagem binária.